

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 80
сентябрь
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколлегии

- ТАРАСЕВИЧ Ю.І. • Сучасні уявлення про змочування оксидів і силікатів з гідрофільною та гідрофобною поверхнями 3

Неорганічна та фізична хімія

- ЧЕРНИЙ В.Я., ТОМАЧИНСЬКА Л.А., ТРЕТЬЯКОВА І.М., ВОЛКОВ С.В. Синтез і властивості β-дикетонів з арилтіоацетамідними замісниками 16
- СУСЛОВ О.М., КОБИЛЯНСЬКА С.Д., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., БІЛОУС А.Г. Поліестерифікація та комплексоутворення при синтезі титанатів золь-гель методом 21
- МІШКОВА С.Б., ШЕВЧЕНКО О.В., РУДЕНКО Т.П., ВОЛОШАНОВСЬКИЙ І.С., АНТОНОВИЧ В.П. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості сполук Tb(III), Dy(III) і Tm(III) із сополімерами 5-метил-5-гексен-2,4-діону і стиролу 26
- СТАРУХ Г.М., ОРАНЬСЬКА О.І., ЛЕВИЦЬКА С.І. Реконструкція ZnO-вмісних змішаних оксидів у шаруваті подвійні гідроксиди 32

Електрохімія

- ОМЕЛЬЧУК А.О., ПОТОЦЬКА В.В. Електродні процеси при поляризації змінним струмом 41
- МАЩІЛЕВИЧ Ф.Д., ЛІСОГОР О.І., КОЗІН Л.Х. Закономірності катодного виділення водню на ванадії та електролітичному сплаві Co—V 47

Органічна хімія

- ПАЗЕНОК С.В., ФОРД М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Простий і зручний підхід до біологічно активних похідних 4-трифторметилнікотинової кислоти 55
- РАНЬСЬКИЙ А.П., ГОРДІЄНКО О.А., ДІДЕНКО Н.О., ЄВСЄЄВА М.В., ПРОЦЬКО Т.О. Взаємодія сильних мінеральних та органічних кислот з гетероциклічними тіоамідами 61

Хімія високомолекулярних сполук

- МИШАК В.Д., СІРИК О.М., ГРИЩЕНКО В.К., ЛЕБЕДЕВ Є.В. Синтез, структура та властивості прищепленого кополімеру на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії та кополімеру етилену з вінілацетатом 66
- СІВЕРГІН Ю.М., КІРСЄВА С.М. Синтез діацетиленди(мет)акрилатів методом нерівноважної конденсаційної теломеризації 75

Содержание

Колонка редколлегии

ТАРАСЕВИЧ Ю.И. Современные представления о смачивании оксидов и силикатов с гидрофильной и гидрофобной поверхностями	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

ЧЕРНИЙ В.Я., ТОМАЧИНСКАЯ Л.А., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., ВОЛКОВ С.В. Синтез и свойства β -дикетонов с арилтиоацетамидными заместителями	16
СУСЛОВ А.Н., КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., БЕЛОУС А.Г. Полиэстерификация и комплексообразование при синтезе титанатов золь-гель методом	21
МЕШКОВА С.Б., ШЕВЧЕНКО О.В., РУДЕНКО Т.П., ВОЛОЩАНОВСКИЙ И.С., АНТОНОВИЧ В.П. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства соединений Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с сополимерами 5-метил-5-гексен-2,4-диона и стирола	26
СТАРУХ Г.Н., ОРАНСКАЯ Е.И., ЛЕВИЦКАЯ С.И. Реконструкция ZnO-содержащих смешанных оксидов в слоистые двойные гидроксиды	32

Электрохимия

ОМЕЛЬЧУК А.А., ПОТОЦКАЯ В.В. Электродные процессы при поляризации переменным током	41
МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., ЛИСОГОР А.И., КОЗИН Л.Ф. Закономерности катодного выделения водорода на ванадии и электролитическом сплаве Co—V	47

Органическая химия

ПАЗЕНОК С.В., ФОРД М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Простой и удобный подход к биологически активным производным 4-трифторметилникотиновой кислоты	55
РАНСКИЙ А.П., ГОРДИЕНКО О.А., ДИДЕНКО И.А., ЕВСЕЕВА М.В., ПРОЦКО Т.А. Взаимодействие сильных минеральных и органических кислот с гетероциклическими тиоамидами	61

Химия высокомолекулярных соединений

МЫШАК В.Д., СИРЫК Е.Н., ГРИЩЕНКО В.К., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Синтез, структура и свойства привитых сополимеров на основе реакционноспособных олигомеров льняного масла и сополимера этилена с винилацетатом	66
СИВЕРГИН Ю.М., КИРЕЕВА С.М. Синтез диацетиленди(мет)акрилатов методом неравновесной конденсационной теломеризации	75

В литературе существуют два подхода к изучению смачиваемости твердых тел жидкостями — контактный и иммерсионный. В представленном обзоре Ю.И.Тарасевича, пожалуй, впервые предпринята попытка объединить эти подходы, положив в основу взаимодействие смачивающей жидкости с активными центрами поверхности твердого тела. На ряде примеров Ю.И.Тарасевич продемонстрировал сопоставимость физико-химических данных по смачиваемости, полученных с применением контактного и иммерсионного методов. В статье показана перспективность избирательного смачивания для определения гидрофильности-гидрофобности поверхности твердых тел.

УДК 541.183

Ю.И.Тарасевич

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СМАЧИВАНИИ ОКСИДОВ И СИЛИКАТОВ С ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Рассмотрены физико-химические основы контактного и иммерсионного смачивания твердых тел. Установлено, что для суждения о гидрофильности твердых тел на основе данных по контактному смачиванию необходимо пользоваться результатами избирательного смачивания на границе раздела твердое тело—вода—насыщенный углеводород. С использованием теории Т.Блейка и Дж.Хейнса определена взаимосвязь результатов по контактному смачиванию с химией поверхности твердых тел — концентрацией на них активных центров. Приведены расчеты по энтальпии и энтропии активации смачивания кварца в рамках этой теории. Показана эффективность применения обобщенной теории Гиббса–Гельмгольца–Юнга для оценки термодинамических характеристик поверхности ряда важных сорбентов и катализаторов.

ВВЕДЕНИЕ. Под смачиванием понимают взаимодействие двух или трех фаз с обязательным участием одной из фаз твердого тела (твердое тело—жидкость, твердое тело—жидкость—газ). Различают иммерсионное смачивание, в котором участвуют только две фазы (твердое тело—жидкость), и контактное смачивание, когда во взаимодействии участвуют три фазы: твердое тело—жидкость—газ. Интенсивность взаимодействия на границе: твердое тело—жидкость при иммерсионном смачивании определяется теплотой смачивания. Мерой смачивания при контактном смачивании обычно выступает краевой угол θ — угол между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой, чаще всего воздухом, насыщенным паром смачивающей жидкости или инертным газом.

Контактное смачивание. Различают три случая при смачивании [1, 2]: а) несмачивание поверхности твердого тела жидкостью, например,

взаимодействие капли воды с поверхностью парафина. Образующийся при этом краевой угол тупой, $\theta > 90^\circ$; б) ограниченное смачивание — краевой угол острый, $90^\circ > \theta$. В качестве примера можно привести взаимодействие капли воды с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; в) полное смачивание, при котором равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается на поверхности в виде тонкой пленки, как в случае капель олеиновой кислоты или бензола на ртути.

Твердое тело представляется в виде гладкой однородной по составу недеформируемой поверхности. Особенности процесса смачивания, связанные с ее шероховатостью, микрогетерогенностью и деформируемостью в данном обзоре рассматриваться не будут.

Существуют различные методы измерения краевого угла смачивания [3]. Важно подчеркнуть, что равновесный краевой угол может быть получен только при контакте капли жидкости с

горизонтальной твердой поверхностью. Одним из самых распространенных методов измерения θ является метод лежащей (сидящей) капли, который использовался и в наших исследованиях [4]. Современный его вариант основан на анализе формы лежащей капли. Ее профиль и, как следствие, краевой угол рассчитывается по экспериментальным данным измерения горизонтальных и вертикальных координат капли, которые затем вводятся в специальную программу, в основе которой лежит численная аппроксимация профиля капли и краевого угла с использованием уравнения Юнга–Лапласа.

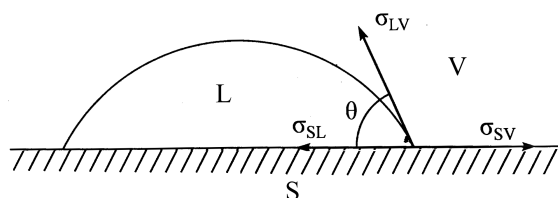


Рис. 1. Краевой угол для капли жидкости на гладкой твердой поверхности. S — поверхность твердого тела; L — смачивающая жидкость; V — пар смачивающей жидкости.

Схематически положение лежащей капли на горизонтальной твердой поверхности представлено на рис. 1, где σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} — свободные поверхностные энергии границ соответственно твердое тело — насыщенный пар смачивающей жидкости (SV), твердое тело — смачивающая жидкость (SL), смачивающая жидкость — насыщенный пар (LV).

Большинство измерений краевого угла выполнено на воздухе. В этом случае подстрочный индекс "V" заменяется на "a". Необходимо обязательно указать, как проведено измерение краевого угла: в насыщенных парах смачивающей жидкости θ_V или на воздухе θ_a . В уравнения термодинамики поверхностных явлений входит краевой угол смачивания, измеренный в насыщенных парах смачивающей жидкости. Экспериментально установлено, что в случае, когда смачивающей жидкостью выступает вода, значение θ_V примерно на 10° ниже, чем θ_a . Сравнительные данные по величинам θ_V и θ_a для воды представлены в публикациях [5, 6].

Взаимосвязь между поверхностными энергиями границ раздела трех фаз и краевым углом смачивания описывается уравнением Юнга [2]:

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta.$$

Важно подчеркнуть, что поверхностная энергия σ_{SV} указывает на равновесие твердого тела с насыщенным паром смачивающей жидкости и таким образом отличается от поверхностной энергии самого твердого тела σ_S на величину поверхностного давления π , характерного для адсорбционной пленки паров смачивающей жидкости при давлении насыщения p_s . Таким образом, поверхностная энергия σ_{SV} представляет собой сумму двух слагаемых: $\sigma_{SV} = \sigma_S + \pi$. Величина π вносит существенную поправку в значение σ_{SV} , особенно для гидрофильных систем с ограниченным смачиванием. Величины π для случая смачивания водой различных гидрофильных и гидрофобизованных кремнеземов и силикатов можно найти в ряде наших публикаций [4, 6]. Они обобщены в табл. 1.

Поверхностное давление пленки адсорбированной воды определяли по формуле:

$$\pi = -\Delta F = \frac{RT}{S} \int_0^{p_s} ad \ln p,$$

где ΔF — изменение свободной поверхностной

Т а б л и ц а 1

Поверхностное давление пленки адсорбированной воды на гидрофильных и гидрофобных или гидрофобизованных адсорбентах

Гидрофильный адсорбент	π , мДж/м ²	Гидрофобный или гидрофобизованный адсорбент	π , мДж/м ²
Кварц	215	Тефлон	9
Гидрослюда	253	Графит	21
Пальгорскит *	257	C ₆ F ₁₃ -силохром	10.6
Са-каолинит	240	ГКЖ 94М – силохром	48
Li-каолинит	187	Иодид серебра	75
γ -Al ₂ O ₃	212	Тальк, базальные грани	85
Диоксид титана	180	RNH ₃ ·RNH ₂ -каолинит	110
Гематит	140	(R – октадециловый радикал)	
Силикагель	105		
Силохром	88		

* Внешняя поверхность.

энергии при контакте обезгаженной поверхности твердого тела с насыщенным паром смачивающей жидкости при давлении p_s ; a — количество молей адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента с удельной поверхностью S при давлении p .

Во избежание неточностей, связанных с капиллярной конденсацией в пористом пространстве адсорбентов, для определения π при высоких p/p_s была выполнена кубическая аппроксимация изотерм сорбции при $p/p_s = 0.8$ — 1.0 по экспериментальным данным при $p/p_s = 0.4$ — 0.8 . Тем не менее для высокопористых материалов (силикагель, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающие развитой первичной мезопористостью, и силихром с развитой вторичной мезопористостью) относительная погрешность в определении π составляла 10 %, в то время как для остальных гидрофильных образцов она была ниже.

Низкие поверхности гидрофобных материалов и малые значения удельной адсорбции воды единицей их поверхности затрудняют точное измерение для них значений π . Поэтому в литературе практически нет сведений по величинам π для гидрофобных материалов, а в подавляющем числе опубликованных работ, посвященных свободной поверхностной энергии σ гидрофобных материалов, исследователи ограничиваются только расчетами по уравнениям молекулярной теории смачивания величин σ без учета поправок на поверхностное давление, хотя такие поправки могут превышать 10 % определяемой величины [2].

Приведенные в табл. 1 значения π для гидрофобных материалов являются по сути первым обобщением по поверхностному давлению пленок воды на их поверхности. Ценность этих данных несомненна, хотя некоторые из них определены с ошибкой, превышающей все те же 10 %.

В работе [6] показано, что критическое значение поверхностного давления, разделяющего гидрофильные и гидрофобные поверхности, находится при $\pi = 80$ — 85 мДж/м². Близкие значения π получены для пленок воды, адсорбированной на силихроме и базальных гранях кристаллов талька (табл. 1). Отнесение первого адсорбента к гидрофильным, а поверхности базальных граней кристаллов второго к гидрофобным основывается на анализе других свойств этих поверхностей, кроме значений π .

Уравнение Юнга было предложено еще в 1805 году, но его экспериментальная проверка не предпринималась до 80-х годов прошлого столетия. Она стала возможной с освоением новой техники определения поверхностных сил (см. подробнее [7]). Методом скрещенных цилиндров изучены силы взаимодействия между модифицированным катионным ПАВ изогнутыми пластинками мусковита в различных средах [8–10]. Поверхностная свободная энергия (поверхностное натяжение) σ_{LV} раствора цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ) составляла 40 мДж/м². Краевой угол смачивания θ_a на границе раздела модифицированный мусковит—раствор ЦТАБ определен в 64°. Измерения показали, что поверхностная свободная энергия σ_{SV} модифицированного мусковита на границе раздела твердое тело—пар равна 27, а на границе раздела твердое тело—жидкость — 11 мДж/м². Подстановка этих величин в уравнение Юнга

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_a = 0.4$$

дает краевой угол смачивания 64°. Это совпадает с экспериментально определенным углом.

При смачивании поверхности реальных твердых тел краевые углы отличаются от равновесного, определяемого уравнением Юнга. В монографии [1] детально рассмотрено влияние различных особенностей твердой поверхности, в частности, ее микрорельефа, неоднородности химического состава, деформируемости, на краевой угол. Все эти факторы приводят к гистерезису смачивания, который детально проанализирован в книге [1]. Мы считаем возможным не останавливаться на этом вопросе. Отметим только, что при гистерезисе смачивания различают краевые углы натекания и оттекания или наступающие и отступающие краевые углы. Близкий к равновесному краевой угол может быть найден как арифметическое среднее между углами натекания и оттекания: $\theta_0 = (\theta_{нт} + \theta_{от})/2$. Практика показала, что краевой угол натекания на гладкой однородной поверхности близок к равновесному краевому углу — $\theta_{нт} \approx \theta_0$ [1].

Нередки случаи, когда неоднородная поверхность состоит из участков двух типов, при условии, что размеры этих участков невелики. Для этого случая А.Касси [11] предложил уравнение: $\cos \theta_0 = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2$, где подстрочные индексы

ксы 1 и 2 обозначают краевые углы двух различных участков χ_1 и χ_2 , выраженных в долях суммарной поверхности. Нами это уравнение использовалось при анализе углов смачивания базальной и боковой поверхности частиц каолинита и талька [12].

Справочные данные по краевым углам смачивания воды на поверхности различных материалов даны в книге [2]. Хорошим дополнением к ним могут служить наши результаты по углам смачивания воды на гидрофобных и гидрофильных материалах, опубликованные в ряде статей ([4,6,13,14] и др.). Ниже приведены теоретически рассчитанные θ_V и экспериментальные θ_a углы (град) смачивания водой поверхности различных твердых тел:

Твердое тело	θ_V (θ_a)
Мусковит	2
Кварц	5
γ -Оксид алюминия	30
Гематит	38
Силикагель	22
Силохром	55
Li-каолинит	24
Тальк, базальные грани	80
Октадециламмониевый каолинит	71
Графитированная термическая сажа	72
Тефлон	98
Кварц, модифицированный полиметилгидрид-силоксаном	(97)
Стекло, модифицированное тем же реагентом	(93)
Кварц, модифицированный фторалкилсиланом	(110)
Силохром, модифицированный тем же реагентом	90

Экспериментальные значения краевого угла θ_V были определены методом сидящей капли, теоретические — рассчитаны с помощью объединенного уравнения Гиббса–Гельмгольца–Юнга.

На рис. 2 представлены схемы гидратации базальной гидрофобной и боковой гидрофильной поверхностей частиц талька, обсужденные в работе [15]. Единичные молекулы воды взаимодействуют с базальной поверхностью частиц талька с низкой теплотой $Q_a = 30.6$ кДж/моль. Это существенно ниже теплоты конденсации паров воды $Q_{\text{конд}} \approx 44$ кДж/моль, при которой как минимум четыре молекулы H_2O ассоциируют друг с другом. Важно, что вторичные молекулы H_2O

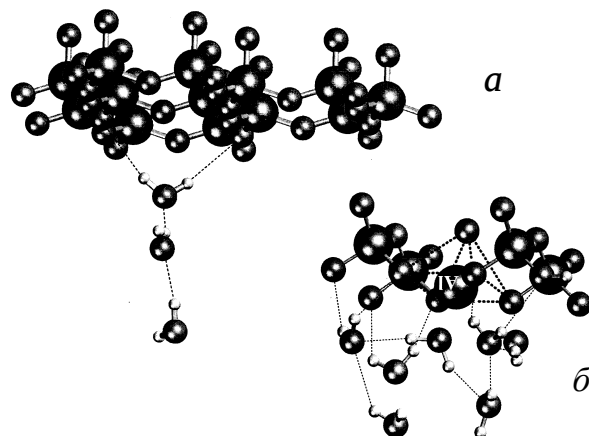


Рис. 2. Схемы гидратации базальной гидрофобной (а) и боковой гидрофильной (б) поверхностей частиц талька. Большие, средние и малые сферы — атомы Si, O и H соответственно. Сплошные серые линии — Si–O-связи кремний-кислородных тетраэдров; тонкие пунктирные — водородные связи адсорбированных молекул воды между собой и с атомами поверхности талька; жирные пунктирные (б) — усеченное октаэдрическое окружение атома Al (по данным квантово-химических расчетов Е.В.Аксененко).

не взаимодействуют с гидрофобными SiO-группами поверхности талька, а стремятся адсорбироваться на единичной молекуле воды, которая для них является более активным центром адсорбции, чем инертная поверхность базальных граней кристаллов талька. На полярной боковой поверхности частиц талька как минимум пять молекул воды в виде кластеров адсорбируются на активном Al-центре с теплотой порядка $Q_a \approx 60$ кДж/моль. Вторичные молекулы воды, формируя своеобразный второй адсорбционный слой, взаимодействуют с кластеризованными молекулами воды.

Плотность воды в кластерах вблизи гидрофильных центров поверхности несколько превышает плотность жидкой воды. Поэтому приповерхностные слои воды вблизи гидрофильной поверхности обогащены молекулами воды по сравнению с объемной плотностью жидкой воды. На это впервые в своих работах обратил внимание А.В.Думанский [40].

После обсуждения данных, представленных на рис. 2, которые можно считать своеобразным мостиком между молекулярным и химическим подходами к смачиванию поверхности твердого тела, перейдем к рассмотрению этого феномена с позиций химии поверхности смачиваемых

твердых тел. Началу такого обсуждения послужили работы [16, 17]. В их основе лежит концепция Т.Блейка и Дж.Хейнса [18], основанная на допущении, что скорость перемещения трехфазной границы (ТФГ) при смачивании полностью определяется взаимодействием воды с активными центрами поверхности твердого тела.

Ниже представлено основное уравнение теории Т.Блейка и Дж. Хейнса:

$$v = 2K\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{\gamma_{1,2}}{\Delta n k T} (\cos \theta_D - \cos \theta_0) \right],$$

где K — скорость молекулярных перемещений через единицу длины ТФГ; sh — гиперболический синус; Δn и λ — средняя поверхностная концентрация активных центров и расстояние между ними ($\lambda = \Delta n^{-1/2}$); $\gamma_{1,2}$ — поверхностное натяжение между двумя контактирующими с твердой поверхностью фазами; θ_0 и θ_D — равновесный и динамический краевые углы; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Авторы работы [18] показали, что при условии, когда $(\gamma_{1,2}/\Delta n)(\cos \theta_D - \cos \theta_0) \ll kT$, приведенное уравнение упрощается до $v = 2K\lambda(\gamma_{1,2}/\Delta n k T)(\cos \theta_D - \cos \theta_0)$. Таким образом, v есть линейная функция от $\cos \theta_D$. Наоборот, если $(\gamma_{1,2}/\Delta n)(\cos \theta_D - \cos \theta_0) \gg kT$, то $v = K\lambda \exp[(\gamma_{1,2}/\Delta n k T)(\cos \theta_D - \cos \theta_0)]$, откуда

$$\log v = \log K\lambda - \frac{\gamma_{1,2} \cos \theta_0}{2.303 \Delta n k T} + \frac{\gamma_{1,2} \cos \theta_D}{2.303 \Delta n k T}.$$

и график $\log v$ от $\cos \theta_D$ должен давать прямую линию с наклоном $\gamma_{1,2}/2.303 \Delta n k T$.

Из теории абсолютных скоростей химических реакций следует, что величина K в основном уравнении может быть записана в виде:

$$K = \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta H}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta S}{k} \right),$$

где h — постоянная Планка; ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия активации смачивания.

Использование приведенных выше уравнений и полученных из эксперимента зависимостей v — $\cos \theta$ и $\log K$ — $1/T$ позволяет вычислить необходимые физико-химические величины. Они представлены в табл. 2. Заметим, что наклон прямой $d \log K/d(1/T)$ в соответствии с последним уравнением дает $(kT + \Delta H)/k$, где величина $(kT + \Delta H)$, называемая обычно экспериментальной энерги-

Т а б л и ц а 2

Расчет констант уравнения Блейка–Хейнса для пологих участков кривой $\cos \theta$ — $\lg v$ из данных по кинетике капиллярного поднятия воды в стеклянных капиллярах при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta n \cdot 10^{-18}, \text{м}^2$	$\lambda, \text{нм}$	$\Delta H \cdot 10^{21}, \text{Дж/центр}$	$\Delta S \cdot 10^{23}, \text{Дж/град-центр}$
20	0.46	1.48	90.5	−3.16
30	0.58	1.32	90.4	−0.67
40	0.47	1.45	90.2	−4.15
50	0.48	1.45	90.1	−3.06
60	0.54	1.36	90.0	−2.76

ей активации, постоянна для исследуемой системы и равна $94.6 \cdot 10^{-21}$ Дж/центр.

На рис. 3 представлена зависимость $\cos \theta$ — $\lg v$ при смачивании стекла и кварца водой по данным работ [16, 17]. Видно, что эта зависимость разделяется на два прямолинейных участка, что свидетельствует о наличии на поверхности твердых тел двух видов активных центров. Первый из них соответствует пологому участку кривой $\cos \theta$ — $\lg v$, его центры легко регидроксилируются в парах воды при малых скоростях смачивания. Второй регидроксилируется полностью только при повышенных ($>70^\circ\text{C}$) температурах. Однако при скоростях $v = 10^{-1}$ — 1 мм/с также начинает происходить регидроксилирование.

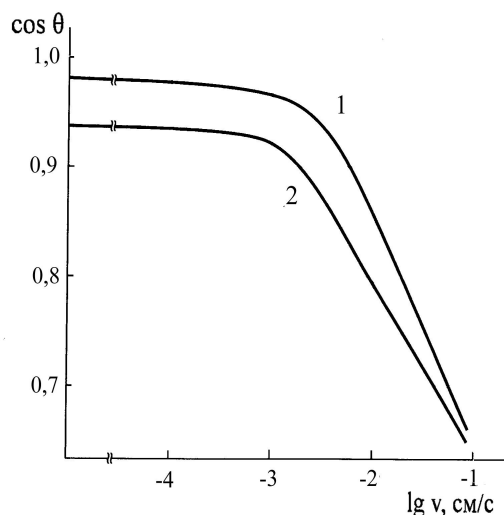


Рис. 3. Зависимость $\cos \theta$ — $\lg v$ при смачивании стекла (1) и кварца (2) водой.

Рассчитанная концентрация активных адсорбционных центров для "сухой" (то есть находящейся в равновесии с парами воды) поверхности сорбента дает значение $\Delta n = (1.4—1.7) \cdot 10^{14}$ центров/см². Это находится в хорошем согласии с литературными данными [19, 20]. Величина Δn (табл. 2) для пологих участков кривой, представленной на рис. 3 ($\Delta n = (0.37—0.58) \cdot 10^{18}$ центров/м²), по-видимому, соответствует концентрации ОН-групп на поверхности стекла, прошедшего высокотемпературную обработку.

Энтальпия активации смачивания ($\Delta H = 90 \cdot 10^{-21}$ Дж/центр) в пересчете на моль составляет в среднем $5.4 \cdot 10^4$ Дж/моль. Это существенно выше энтальпии испарения воды $\Delta H = 4.48 \cdot 10^4$ Дж/моль = 44.8 кДж/моль [3]. Величина ΔS активации смачивания имеет отрицательный знак (табл. 2), что свидетельствует о дополнительном упорядочении молекул воды на поверхности стекла (кварца) в процессе смачивания.

Таким образом, процесс смачивания представляет собой переход от упорядоченного состояния воды под влиянием активных центров при $p/p_S \approx 1.0$ к новому состоянию, характерному для капиллярно-конденсированной влаги с изменением термодинамических характеристик смачивания. Перестройка структуры и дополнительное упорядочение элементов поверхностной пленки воды обусловлено, по нашему мнению, более полной гидратацией активных центров поверхности за счет ослабления их связей с матрицей.

Детальное изучение динамического поведения капли воды на гидрофобной поверхности стало возможным с применением сканирующего электронного микроскопа. Первые важные результаты по динамике изменения формы капли на гидрофобной поверхности графита, начиная со времени 2 мс, приведены в работе [21].

Иммерсионное смачивание. Изменение поверхностной энтальпии при смачивании ΔH приближенно равно изменению поверхностной полной энергии ΔU твердого тела при его переходе из вакуума в смачивающую жидкость: $\Delta H = U_{SL} - U_S$, где U_S и U_{SL} — поверхностные полные энергии твердого тела в вакууме и на границе с жидкостью. Поскольку

$$U_S = \sigma_S - T \frac{d\sigma_S}{dT}, \quad U_{SL} = \sigma_{SL} - T \frac{d\sigma_{SL}}{dT},$$

то

$$U_S = \sigma_S - \sigma_{SL} - T \frac{d(\sigma_S - \sigma_{SL})}{dT},$$

где σ_S и σ_{SL} — поверхностные свободные энергии в вакууме и на границе со смачивающей жидкостью.

После несложных преобразований (подробнее см. [6]) получаем:

$$\Delta H - H_{LV} = \pi - T \frac{d\Delta\sigma}{dT} + T \frac{d\sigma_{LV}}{dT},$$

где $\Delta\sigma = \sigma_S - \sigma_{SL}$, $d\sigma_{LV}/dT$ — термический коэффициент поверхностной свободной энергии смачивающей жидкости. В этом уравнении ΔH и π — измеряемые в эксперименте величины; H_{LV} и $d(\sigma_{LV})/dT$ — справочные данные для смачивающей жидкости. Неизвестным остается лишь энтропийный член $Td(\Delta\sigma)/dT$. Его можно определить из следующего уравнения [6]:

$$T \frac{d\sigma}{dT} = -q - L + (2\sigma_{LV} + \pi) - T \frac{d\sigma_{LV}}{dT},$$

где q — суммарная интегральная теплота смачивания твердого тела; L — теплота конденсации смачивающей жидкости; σ_{LV} — ее поверхностное натяжение (поверхностная энергия); $Td(\sigma_{LV})/dT$ — энтропийная составляющая полной энергии образования единицы поверхности смачивающей жидкости. Для воды $Td(\sigma_{LV})/dT = 293(-0.1541) = -45.15$ мДж/м².

Результаты расчета энтропийного члена с использованием приведенного выше уравнения обобщены на рис. 4. Его анализ показывает, что для сорбентов с гидрофобной (RNH_3 , RNH_2 — каолинит) или гидрофобно-гидрофильной поверхностью (силохром) энтропийный член полной поверхностной энергии твердого тела $U_S = H_S = (\sigma_S - Td\sigma_S/dT)$ по своей величине мало отличается от нуля. Оцененные значения полной поверхностной энергии гидрофильных и гидрофобных сорбентов в табл. 3 сопоставлены с литературными данными для оксида магния [22], алмаза, карбида, кремния и некоторых карбидов тугоплавких металлов [23].

При продолжении зависимости $Td\sigma/dT$ (q) (рис. 4) она переходит в область положительных значений $Td\sigma/dT$, что не согласуется со следующими характеристиками графита: $\sigma_S = 127$ мДж/м², $H_S = 155$ мДж/м², $\sigma_S/H_S = 0.82$ [24] и рассчитанным по этим данным энтропийным членом

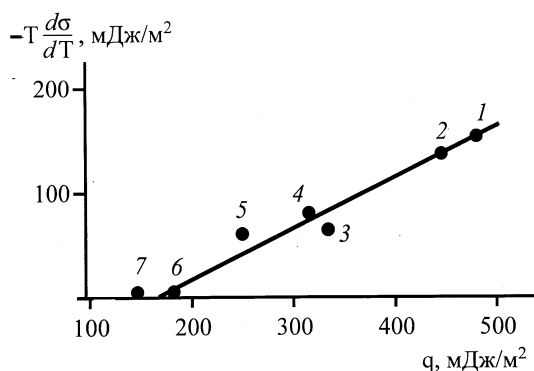


Рис. 4. Зависимость от теплоты смачивания q энтропийных членов $T(d\sigma/dT)$ для: 1 – мусковита; 2 – кварца; 3 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – диоксида титана; 5 – силикагеля; 6 – октадециламмониевого каолинита; 7 – силохрома.

$Td\sigma/dT = -28$ мДж/м². Причины несогласования следует искать в тех приближениях, которые были допущены при выводе последнего уравнения, и требуют отдельного обсуждения. Здесь же отметим, что для гидрофильных и гидрофильно-гидрофобных сорбентов отношение $\sigma_S/H_S = 0.75$ —0.84, что близко к рекомендуемой С.Брунауэром величине 0.9 [22]. Что касается алмаза и высокотемпературных карбидов тугоплавких металлов, то различия между σ_S и H_S для них ста-

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики исследованных сорбентов и материалов сравнения

Сорбент	σ	$-T(d\sigma/dT)$	H_S	σ/H_S
		мДж/м ²		
Мусковит	480	158.6	638.6	0.75
Кварц	450	142	592	0.76
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	50	400	0.88
TiO ₂	341	66.6	407.6	0.84
Силикагель	260	62	322	0.81
Силохром	190	3.5	193.5	0.98
Октадециламмониевый каолинит	220	1.5	221.5	0.98
Оксид магния	1000	—	1090	0.92
Алмаз	9100	—	9304	0.98
Карбид кремния	5350	—	5450	0.98
Карбид ванадия	4400	—	4490	0.98
Карбид ниобия	4380	—	4460	0.98

новятся минимальными. На это в свое время и указывал известный специалист в области высокотемпературных тугоплавких металлов Б.Ормонт [23].

Нами, начиная с работы [12], последовательно развивается подход, связывающий суммарную интегральную теплоту смачивания твердого тела q с контактным углом смачивания θ_V и поверхностным давлением пленки смачивающей жидкости π . В основе этого подхода лежит объединенное уравнение Гиббса–Гельмгольца–Юнга, позволяющее не поддающийся ни расчету, ни измерению термодинамический коэффициент поверхностной свободной энергии $d\sigma/dT$ заменить измеряемыми в специальных экспериментах термическими коэффициентами контактного угла смачивания $d\theta_V/dT$ и поверхностного давления $d\pi/dT$, которые входят в основное уравнение:

$$q = \pi - T \frac{d\pi}{dT} + U_{LV} \cos \theta_V + T \sigma_{LV} \sin \theta_V \left(\frac{d\theta_V}{dT} \right),$$

где U_{LV} — полная поверхностная энергия смачивающей жидкости на границе раздела с ее паром, в случае воды $U_{LV} = 116.7$ мДж/м² при 20 °С; σ_{LV} — поверхностное натяжение смачивающей жидкости (для воды $\sigma_{LV} = 72.5$ мДж/м² при 20 °С); θ_V — контактный угол смачивания, измеренный в насыщенных парах смачивающей жидкости.

Определенные в специальных экспериментах величины $d\theta_V/dT$ и $d\pi/dT$ приведены в публикациях [5, 6, 12, 13]. Важно, что на зависимостях $d\theta_V/dT(\theta_V)$ и $d\pi/dT(\pi)$ термические коэффициенты, проходя через нуль при $\theta_V = 75^\circ$ и $\pi = 85$ мДж/м², в дальнейшем меняют знак, становясь отрицательными ($d\theta_V/dT$) и положительными ($d\pi/dT$). Следовательно, можно считать, что эти значения являются критериальными, разделяющими гидрофильные и гидрофобные поверхности.

Дополняя развиваемый приведенный выше и в цитированных публикациях подход, были обоснованы и предложены корреляционные графики между $(\sigma_S - \sigma_{SL})$ и q и между σ_S и q для различных дисперсных материалов, что позволило найти значения $\sigma_S - \sigma_{SL}$ и σ_S для аморфных или плохо окристаллизованных практически важных сорбентов и катализаторов силикагеля, силохрома и γ -оксида алюминия [25].

В основе второго направления при определении поверхностной свободной энергии твердых тел σ_{SL} лежит теория С.Ван Осса и других [26].

Величина σ_{SL} в теории рассматривается как сумма следующих составляющих: Лифшица–Ван-дер-Ваальса (σ^{LW}), электроноакцепторной или кислотной (σ^+) и электронодонорной или основной (σ^-). Исходное уравнение имеет вид:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2[(\sigma_S^{LV} \cdot \sigma_L^{LV})^{1/2} + (\sigma_S^+ \cdot \sigma_L^-)^{1/2} + (\sigma_S^- \cdot \sigma_L^+)^{1/2}],$$

здесь подстрочные индексы S и L относятся соответственно к твердой и жидкой фазам.

Для получения данных о трех составляющих поверхностной свободной энергии проводятся исследования с несколькими, как минимум тремя, жидкостями, которые проявляют выраженную склонность к одному из трех типов взаимодействия. Чаще всего для этого используются гептан, бензол и вода. В табл. 4 представлены взятые из публикаций [27, 28] термодинамические характеристики указанных жидкостей. Видно, что результаты взаимодействия гептана, бензола и воды с поверхностью твердых тел могут быть использованы для определения соответственно составляющих Лифшица–Ван-дер-Ваальса, электронодонорной и электроноакцепторной составляющих поверхностной свободной энергии.

Польские ученые [29] для определения σ_{SL} использовали другие жидкости — диiodометан, α -бромонафталин, воду, формамид, глицерин.

Для соотнесения калориметрических данных с основным уравнением Ван Осса энтальпии смачивания необходимо заменить свободными энергиями смачивания с применением коэффициента f . В качестве переходного коэффициента f французские исследователи [27, 28, 30] предлагали значение $f = 0.45$. В наших работах [6] было однозна-

чно доказано, что соотношение между $\sigma_S - \sigma_{SL}$ и $q = H_S - H_{SL}$ связано коэффициентом $f = 2/3 = 0.67$.

Убыль изобарно-изотермического потенциала при смачивании численно равна работе смачивания: $A_{cm} = -\Delta G_{cm}$. Таким образом, $A_{cm} - \sigma_S - \sigma_{SL} = fq$. После подстановки A_{cm} в первую часть уравнения Ван Осса получаем выражение для составляющей Лифшица–Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_S^{LW} = \frac{A_{cm} + \sigma_L}{2(\sigma_L^{LW})^{1/2}}.$$

Далее, подставляя в основное уравнение полученную величину σ_S и последовательно работу смачивания бензолом и водой, получаем два уравнения с двумя неизвестными, что позволяет решить их относительно σ_S^- и σ_S^+ . Суммарная величина поверхностной энергии твердого тела находится с использованием геометрического среднего для σ_S^+ и σ_S^- :

$$\sigma_S = \sigma_S^{LW} + 2(\sigma_S^+ \cdot \sigma_S^-)^{1/2}.$$

В работах [28,30] французские исследователи в уравнение Ван Осса вместо поверхностных свободных энергий подставляли поверхностные энтальпии, что вполне допустимо, учитывая пропорциональность между величинами ΔG и ΔH . Однако в этом случае для перевода конечного значения H_S в σ_S переходный коэффициент будет иной, чем $f = 0.67$, и может иметь значение, рекомендуемое С.Брунауэром — $f = 0.9$.

Таким образом, неоднозначность в определении σ_S твердых тел с помощью этого метода прежде всего связана с произвольной оценкой коэффициента f . Использование в теории Ван Осса и др. [26] правила аддитивности также нельзя отнести к достоинствам метода.

В качестве еще одного замечания следует отметить, что французские исследователи в подавляющем большинстве случаев не фиксировали температуру предварительного вакуумирования исследуемых образцов. Это заставляет нас настороженно относиться к теплотам смачивания водой адсорбентов с "мягким" гидроксильным покровом поверхности — оксидов алюминия α - и γ - Al_2O_3 , полученных в работах [28, 30]. Тем не менее ав-

Т а б л и ц а 4

Составляющие поверхностной свободной энергии и поверхностной энтальпии чистых жидкостей при 25 °С *

Жидкость	σ_L	σ^{LW}	σ^+	σ^-	H_L	H^{LW}	H^+	H^-
Гептан	19.6	19.6	0	0	48.9	48.9	0	0
Бензол	27.8	27.8	0	1.9	66.7	66.7	0	4.56
Вода	71.5	21.5	25	25	118	35	41.5	41.5

* Размерность всех величин — мДж/м².

Т а б л и ц а 5

Теплоты смачивания, поверхностная энтальпия и ее компоненты (в мДж/м²) некоторых сорбентов по данным работ [28, 30]

Сорбент	$S(N^2)$, м ² /г	q , мДж/м ²			H_S^{LW}	H_S^+	H_S^-	H_S^0
		Гептан	Бензол	Вода				
Кварц С 800	5.2	104	157	383	119	199	218	535
Кремнезем кабосил	207	85	—	170	91	124	5.7	144
Графитированная термическая сажа (графон)	82	120	114	29	146	—	—	146
Иллит (гидрослюда) (Венгрия)	127	103	151	364	118	89	324	458
Каолинит осадочный (Шарант, Франция)	20	104	176	422	115	192	331.5	619.5

торы довольно правдоподобно оценили свойства поверхности некоторых дисперсных оксидов и силикатов.

В табл. 5 приведены полученные в работах [28, 30] теплоты смачивания гидрослюда и каолинита, подвергнутого предварительному вакуумированию при умеренных температурах (250 °С) и кремнезема кварца и кабосила, относящихся к сорбентам с "жестким" гидроксильным покровом. На основе этих результатов, пользуясь методом, описанным в статье [26], были рассчитаны поверхностные энтальпии сорбентов (табл. 5). Их анализ показывает, что поверхностная энтальпия кварца и графона хорошо совпадает с нашими данными [6]. Величина H_S^0 для гидрослюда (иллита), приведенная в работе [28] и табл. 5, занижена по сравнению со значением $H_S = 480:0.9 = 535$ мДж/м², рассчитанным на основе прямого экспериментального определения поверхностной свободной энергии слюды методом расклевывания ($\sigma_S = 480$ мДж/м²).

Более детальная сравнительная оценка данных по теплотам смачивания водой q и энергиям σ_S и H_S слоистых силикатов и кремнеземов, полученных нами и в работах [26, 28, 30], приведена в монографии [6].

При обсуждении гидрофильности силикагеля многие исследователи, в том числе и мы, применяли определенную в работе [31] теплоту смачивания водой аморфного кремнезема с $S = 350$ м²/г, подвергнутого предварительному вакуумированию при 100 °С, $q = 210$ мДж/м². Известный специалист в области поверхностных явлений Дж.Бикерман [32] использует другое значение $q = 261$ мДж/м² на основании данных работы [33] для силикагеля фирмы Linde с $S = 328$

м²/г, подвергнутого предварительному вакуумированию при 300 °С.

Наш опыт изучения адсорбционных свойств аморфных кремнеземов показывает, что температура вакуумирования, равная 100 °С при обычном времени вакуумирования 6—8 ч, не обеспечивает полное удаление адсорбированной воды с их поверхности. С другой стороны, методом дейтерообмена с масс-спектрометрической индикацией было установлено, что при трехсотградусной термовакуумной обработке аморфных кремнеземов уже имеет место дегидроксилирование их поверхности, что проявляется в уменьшении концентрации гидроксильных групп с 4.9 ОН/нм² у исходного образца до 3.6 ОН/нм² для дегидроксилированного при 300 °С [34]. В нашей лаборатории при исследовании теплоты смачивания был взят мезопористый силикагель-60 для колонной хроматографии фирмы Merck (Германия) с удельной поверхностью, измеренной по низкотемпературной адсорбции азота, $S = 288$ м²/г и средним радиусом пор $r = 6$ нм [35]. Теплота смачивания образца водой после его термовакуумной обработки при 150 °С составила 240 мДж/м². Эта величина намного лучше согласуется с поверхностным давлением пленки адсорбированной на силикагеле воды π и контактным углом смачивания θ_v [6].

Аэросил, судя по методу его получения (гидролиз SiCl₄ в водородном пламени), должен иметь более низкую концентрацию поверхностных гидроксильных групп по сравнению с силикагелем, которой синтезируется в водной среде. Однако А.В.Киселев и его сотрудники [34,36] настойчиво пропагандировали идею о том, что концентрация ОН-групп на поверхности аморфных крем-

неземов независимо от метода их получения и величины удельной поверхности есть величина постоянная, равная $8.0\text{—}8.5 \text{ мкмоль/м}^2$ ($4.8\text{—}5.1 \text{ ОН/нм}^2$). Для доказательства своей правоты авторы подвергали аэросил длительному кипячению или вообще гидротермальной обработке. При этом, конечно, концентрация ОН-групп на поверхности сорбента возрастала, но первичные свойства аэросила терялись. В наших работах [37, 38], пожалуй, впервые сделан вывод о том, что аэросил по свойствам существенно отличается от силикагеля, характеризуется меньшей концентрацией поверхностных гидроксильных групп и, как следствие, меньшей гидрофильностью ($c = 5.0\text{—}6.0 \text{ мкмоль/м}^2$, $q = 170 \text{ мДж/м}^2$).

Из табл. 3 следует, что в зависимости от типа твердого тела соотношение между σ и H_S может меняться в значительных пределах от 0.75 до 0.98. Однако мы на данном этапе исследований, до детального обсуждения графика $Td\sigma/dT(q)$, склонны отдать предпочтение соотношению С. Брунауэра — $\sigma_s/H_S = 0.9$.

В конце этого раздела мы представляем итоговую таблицу, в которую сведены наиболее представительные данные по теплотам смачивания водой различных адсорбентов (табл. 6). Приведенные в ней теплоты могут использоваться в качестве справочных.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ. В наших работах (см. монографию [6]) показано, что первые производные величин θ_V и π по температуре проходят через нуль при $\theta_V = 75^\circ$ и $\pi = 85 \text{ мДж/м}^2$, становясь отрицательными ($d\theta_V/dT$) и положительными ($d\pi/dT$). Был сделан однозначный вывод: эти критические значения термических коэффициентов, проходя через нуль, делят поверхности твердых тел на гидрофильные и гидрофобные.

Возникает вопрос, насколько интегральные характеристики теплоты смачивания и краевого угла смачивания водой чувствительны к состоянию поверхности твердого тела. Что касается интегральной теплоты смачивания, то этот вопрос был решен еще в 1975 году с выходом монографии [39], в которой было убедительно показано, что критерием гидрофильности-гидрофобности твердых тел может служить соотношение Q/A , где Q — суммарная интегральная теплота смачивания твердого тела водой, A — количество прочно связанной твердым телом воды с выделением теплового эффекта при смачива-

Т а б л и ц а 6

Теплоты смачивания различных адсорбентов водой

Адсорбент	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{ мДж/м}^2$
Кварц	3.2	150	430
Силикагель	288	150	240
Аэросил (силохром)	86	150	170
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	240	100	335
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	13.4	100	400
TiO_2 (рутил)	114	100	320
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	10	25	280
Каолинит совершенный	12	120	460
Графит	28	400	48
Графитированная сажа	33	300	39

П р и м е ч а н и е. S — удельная поверхность адсорбента; T — температура его предварительного вакуумирования.

нии. Это простое соотношение было впервые предложено основоположником коллоидной химии в Украине А.В.Думанским [40]. Значение $Q/A = 900\text{—}1000$ калорий на моль связанной воды считают условной границей между гидрофильными и гидрофобными материалами.

Для материалов ненабухающих и не содержащих в своей структуре микропор, для суждения о гидрофильности поверхности можно непосредственно использовать величины удельной теплоты смачивания водой, то есть интегральные характеристики твердого тела по смачиваемости, отнесенные к единице его поверхности. Твердые тела (сорбенты), которые характеризуются удельной теплотой смачивания более высокой, чем $U_{LV} = 118 \text{ мДж/м}^2$ — полная поверхностная энергия воды на ее границе с паром (кварц, каолинит, слюда, гидрослюда и другие), относятся к гидрофильным материалам, сорбенты с теплотой $q < 118 \text{ мДж/м}^2$, наоборот, — к гидрофобным (графит, графитированная термическая сажа). Встает вопрос, можно ли равновесный краевой угол смачивания водой θ_V применять для характеристики гидрофильности поверхности твердых тел.

Часто используемое объяснение случаев смачивания-несмачивания заключается в следующем [1]: величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жид-

кости к твердому телу и сил взаимного притяжения между молекулами самой жидкости; если первые силы больше вторых, наблюдается смачивание ($90^\circ > \theta > 0^\circ$), если наоборот — несмачивание ($180^\circ > \theta > 90^\circ$). Взаимодействие поверхности твердого тела с парами жидкости в рассмотрении не входит. Известно, однако, что теплота адсорбции из газовой фазы, характеризующая интенсивность взаимодействия сорбата с поверхностью твердого тела, для полярных тел и полярных жидкостей представляет значительную величину, соизмеримую с теплотой смачивания [39]. Толщина адсорбционной пленки, например, воды на кварце может достигать для атмосферы насыщенных паров значений 10 нм [6], то есть пленка является полимолекулярной.

Одновременное наличие на поверхности твердого тела сосуществующих адсорбционной пленки и капельной жидкости определяет величину и свойства краевого угла. Как же соотносятся между собой межфазная адсорбционная пленка и жидкий адсорбат? Сохраняет ли межфазная адсорбционная пленка свою структуру и образует ли она поверхность раздела с объемной жидкостью? Не исключено, что свойства пленки могут монотонно изменяться при переходе от поверхности твердого тела к жидкости. Теоретические рассуждения [2] показывают, однако, что на границе раздела фаз между адсорбционной пленкой и капельной жидкостью на трехфазной границе имеется определенное напряжение, которое проявляется в некоторых случаях в виде круглого гребня. Во всяком случае, энергетические затраты на реализацию такого взаимодействия несомненны, и этот вопрос, как указывается в работе [2], еще не изучен.

Свойства трехфазной границы на поверхности твердых тел определяются адгезионным натяжением, то есть разностью $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$. Поэтому чувствительность метода краевых углов для определения смачиваемости—несмачиваемости твердой поверхности понижена. Действительно, известный специалист в области классической физикохимии коллоидов А.Б.Таубман [41] показал, что при оценке величины θ на границе твердое тело—вода—воздух различия между поверхностями различной природы не проявляются достаточно резко, так что величины θ практически для всех минеральных тел (включая и гидрофобные минеральные тела — графит,

талик, сульфиды металлов) лежат в интервале от 0 до 80° . Исключение представляет только абсолютно гидрофобный парафин, для которого $\theta = 105^\circ$.

Для использования краевых углов с целью суждения о смачиваемости—несмачиваемости А.Б.Таубман предложил применять избирательное смачивание на границе раздела: твердое тело—вода—октан. В этих условиях конкуренции двух жидкостей особенно резко проявляется природа твердой поверхности по ее смачиваемости данной жидкостью в присутствии другой. В приведенной табл. 7 все твердые тела строго разделяются на две группы: гидрофильные, лучше смачиваемые водой, чем октаном, и гидрофобные олеофильные, которые преимущественно смачиваются углеводородами, в данном случае октаном.

Т а б л и ц а 7

Краевые углы смачивания на различных границах

Твердое тело	Граница, угл. град	
	Твердое тело— вода—воздух	Твердое тело— вода—октан
Кварц	0	0
Кальцит	0	20
Пирит	30	135
Графит	60	125
Тальк	70	130
Сера	80	145
Парафин	105	105

Сопоставление значений углов смачивания различных твердых тел со значением теплот смачивания показывает, что корреляция между ними отсутствует. Это впервые подметила Е.В.Грибанова [42]. Если угол смачивания является критерием интенсивности взаимодействия жидкости с твердым телом, то чем больше это взаимодействие, тем лучше смачивание и меньше значение краевого угла. Это значит, что для твердых тел с большими теплотами смачивания углы смачивания должны быть меньше и наоборот. Однако для γ - и α - Al_2O_3 теплота смачивания водой сопоставима с таковой для кварца (табл. 6), а угол смачивания этих Al-оксидов водой составляет $\sim 30^\circ$, в то время как для кварца $\theta = 5^\circ$.

Все сказанное ранее позволяет утверждать, что данные по углам смачивания в системе твер-

дое тело—вода—водяной пар (воздух) нельзя использовать для характеристики гидрофильности материалов. Наш вывод состоит в том, что более правильно для оценки гидрофильности твердых тел пользоваться краевыми углами при избирательном смачивании: твердое тело—вода—насыщенный углеводород.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто фізико-хімічні основи контактного та іммерсійного змочування твердих тіл. Встановлено, що для судження про гідрофільність твердих тіл за даними контактного змочування необхідно застосовувати результати вибіркового змочування на межі розділу тверде тіло—вода—насичений вуглеводень. Із застосуванням теорії Т.Блейка і Дж.Хейнса визначено взаємозв'язок результатів по контактному змочуванню з хімією поверхні твердих тіл — концентрацією на них активних центрів. Наведено результати обчислень ентальпії і ентропії активації змочування кварцу в рамках цієї теорії. Показано ефективність застосування узагальненої теорії Гіббса—Гельмгольца—Юнга для оцінки термодинамічних характеристик поверхні ряду важливих сорбентів і каталізаторів.

SUMMARY. Physicochemical backgrounds of contact and immersion wetting of solid surfaces are considered. It is shown that the interpretation of solid surface hydrophilicity from the viewpoint of the contact wetting data should be based on the results obtained from the selective wetting on the solid—water—saturated hydrocarbon interface. Using the theory developed by T.D.Blake and J.M.Haynes, the interrelation is revealed between the results obtained from the contact wetting and the solid surface chemistry data on the concentration of active centres thereon. The calculations of enthalpy and entropy of quartz wetting activation in the framework of this theory are given. The efficiency of the application of the generalised Gibbs–Helmholtz–Young theory is shown as applied to the estimation of thermodynamic characteristics of some practically important sorbents and catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сумм Б.А., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
2. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. -New York: Wiley, 1997.
3. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. -Санкт-Петербург: Химия, 1994.
4. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Коллоид. журн. -2002. -**64**, № 3. -С. 409—412.
5. Whalen J.W., Lai K.Y. // J. Colloid. Interface Sci. -1977. -№ 3. -Р. 483—489.

6. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.
7. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2006. -**42**, № 3. -С.133—149.
8. Pashley R.M., Israelachvili J.N. // Colloids and Surfaces. -1981. -2, № 1. -Р. 169—187.
9. Israelachvili J.N. // Adv. Colloid Interface Sci. -1982. -**16**, № 1. -Р. 31—47.
10. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. -New York: Academ. Press, 1985.
11. Cassie A.B. // Disc. Faraday Soc. -1948. -3, № 1. -Р. 14—16.
12. Тарасевич Ю.И. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 9. -С. 2452—2459.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -1993. -**29**, № 2. -С. 100—115.
14. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2007. -**43**, № 2. -С. 75—80.
15. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Коллоид. журн. -2014. -**76**, № 4. -С. 526—532.
16. Грибанова Е.В. // Там же. -1983. -**45**, № 3. -С. 422—429.
17. Шуткевич В.В., Грибанова Е.В., Тихомолова К.П. // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. -М.: ЦНИИ Электроники, 1987. -№ 7.
18. Blake T.D., Haynes J.M. // J. Colloid Interface Sci. -1969. -**30**, № 3. -Р. 422—423.
19. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
20. The surface properties of silicas / Ed. By A.P. Legard. -New York:Wiley, 1998.
21. Pittoni P.G., Lin Shi-Yow // IV Intern. Conf. Colloid Chem. and physicochem. mechanics. -Moscow, 30.06—05.07.2013. -Book Abstr. -Moscow, Russia, 2013. -Р. 118—121.
22. Brunauer S. // Pure and Appl. Chem. -1965. -**10**, № 4. -Р. 293—307.
23. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. -М.: Высш. шк., 1973.
24. Abrahamson J. // Carbon. -1973. -**11**, № 4. -Р. 337—362.
25. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 11. -С. 42—49.
26. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. // Langmuir. -4, № 4. -Р. 884—891.
27. Medout-Marere V., Malandrini H., Zoungrana T. et al. // J. Petroleum Sci. Eng. -1998. -**20**, № 3-4. -Р. 223—231.
28. Douillard J.-M., Medout-Marere V. // Acid-Base Interactions/ Ed. by K.L.Mittal. -Utrecht: VSP, 2000. -Vol. 2. -Р. 317—347.
29. Chibowski E., Holysz L. // Annales Univ. M. Curie-Sklodowska. -Lublin. -1999/2000. -**54/55**. -Р. 117—131.
30. Douillard J.-M., Salles F., Henry M. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**305**, № 2. -Р. 352—360.
31. Цеттлмайер А., Нарайан К. // Межфазовая граница газ—твердое тело / Под ред. Э.Флада. -М.: Мир, 1970. -С. 129—149.
32. Bikerman J.J. Surface Chemistry. Theory and Applications. - New York: Academ. Press, 1958.
33. Bartell F.E., Suggitt R.M. // J. Phys. Chem. -1954. -**58**, № 1. -Р. 36—40.

-
34. Zhuravlev L.T. // *Langmuir*. -1987. -3, № 3. -Р. 316—318.
35. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. // *Коллоид. журн.* -2004. -66, № 1. -С. 88—94.
36. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. -М.: Наука, 1972.
37. Тарасевич Ю.И. // *Укр. хим. журн.* -1985. -51, № 2. -С. 133—141.
38. Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Монахова Л.И. // *Коллоид. журн.* -1978. -40, № 6. -С. 1214—1216.
39. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
40. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
41. Таубман А.Б. // *Краткая химическая энциклопедия*. -В 5 т. -М.: Изд-во Советск. энциклопедия, 1965. -Т. 4. -С. 922—923.
42. Грибанова Е.В. Дис. ... докт. хим. наук. -Санкт-Петербург, 1991.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского, Киев

Поступила 03.07.2014

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний, Л.А.Томачинская, И.Н.Третьякова, С.В.Волков**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНОВ С АРИЛТИОАЦЕТАМИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

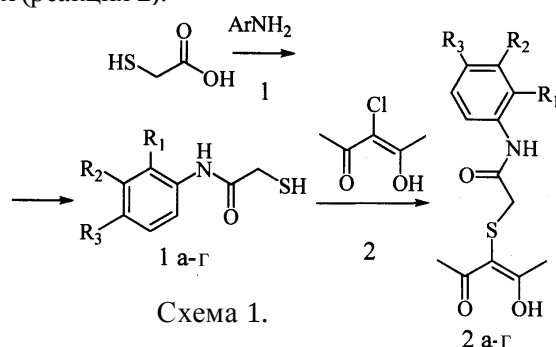
Синтезирован ряд новых β -дикетонатных систем, содержащих арилтиоацетамидные заместители. Изучено их взаимодействие с гидразинами. Методом ПМР-спектроскопии установлено строение полученных соединений. Показана возможность образования фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с объемным внеплоскостным лигандом — 4-[4-(2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтил)тио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензойной кислотой.

ВВЕДЕНИЕ. β -дикетоны и их комплексы активно исследуются и используются в различных областях науки, техники и медицины уже в течение длительного времени, в частности для обнаружения редкоземельных элементов, их экстракции и концентрирования [1], для получения тонких пленок методом CVD [2], в качестве светоизлучающих слоев в органических светодиодах [3]. Разнолигандные комплексы фталоцианинов циркония и гафния с β -дикетонатными лигандами обладают флуоресцентными, фотоэлектрокаталитическими и электрохромными свойствами [4, 5]. Также β -дикетоны служат исходными соединениями в синтезе пиразолов, пиримидинов и других органических соединений, для создания красителей, лекарственных средств и др. Недавно нами было показано, что фталоцианиновые комплексы с объемными внеплоскостными лигандами являются эффективными ингибиторами образования амилоидных фибрилл [6, 7]. Получение новых фталоцианиновых комплексов с объемными β -дикетонатными лигандами может расширить круг веществ с антифибриллогенным потенциалом.

Арилтиоацетамиды находят применение в качестве гибридных нанокомпозитов, обладающих перспективными оптическими и электрическими свойствами [8], для создания полидентатных лигандов [9, 10]. Цель данной работы — синтез ряда новых β -дикетонатных систем, содержащих арилтиоацетамидные заместители, и соединений на их основе, изучение их строения, а также способности к комплексообразованию.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ряд исходных арилтиоацетамидов: N-(4-

фторфенил)-2-меркаптоацетамид, N-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-меркаптоацетамид, N-(3,4-диметилфенил)-2-меркаптоацетамид, N-(3,4-диметилфенил)-2-меркаптоацетамид и ранее описанный 2-меркапто-N-(4-метоксифенил)ацетамид [11] были получены при взаимодействии тиогликолевой кислоты с соответствующими ариламинами [12] (схема 1, реакция 1). Они представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в хлороформе, бензоле, спиртах и водно-щелочных растворах. Растворы арилтиоацетамидов легко окисляются на воздухе с образованием соответствующих дисульфидных производных. В водно-спиртовых средах анионы арилтиоацетамидов достаточно легко взаимодействуют с 3-хлорацетилацетоном с образованием соответствующих производных (реакция 2):



Выше представлена схема синтеза арилтиоацетамидов 1а-г (1) и 3-замещенных ацетилацетонов 2а-г на их основе (2): $R_1=R_2=H$, $R_3=OCH_3$ (а); $R_1=R_2=H$, $R_3=F$ (б); $R_1=CH_3$, $R_2=Cl$, $R_3=H$ (в); $R_1=H$, $R_2=R_3=CH_3$ (г).

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ПМР-спектроскопии и эле-

ментного анализа. ПМР-спектроскопией полученных соединений в дейтерохлороформе установлено, что они, как и исходный 3-хлорацетилацетон, существуют в енольной форме. По химическим свойствам соединения 2а–г близки к ацетилацетону, они легко взаимодействуют с незамещенным и замещенными гидразинами с образованием соответствующих пиразолов.

Взаимодействие 3-замещенных ацетилацетонов и гидразинов с образованием пиразолов 3а–г, 4а–г и 5а–в представлено на схеме 2.

Способность полученных 3-замещенных ацетилацетонов образовывать хелатные комплексы была показана нами ранее на примере (Е)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)-N-(4-метоксифенил)ацетамида [11, 13]. Оказалось, что бис-((Е)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)-N-(4-метоксифенил)ацетамидато) фталоцианинаты циркония и гафния обладают интересными спектральными и электрохимическими свойствами [14].

В данной работе, исходя из 4-(4-(2-(3-хлор-2-метилфениламино)-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил) бензойной кислоты 5в и дихлоридофталоцианинатов циркония и гафния, получены комплексы 6в и 7в соответственно (схема 3). Электронные спектры поглощения 6в и 7в являются типичными для фталоцианиновых комплексов и характеризуются В- и Q-полосами в области 340 и 688 нм.

Синтез арилтиоацетамидов (1а–г). К 10 ммоль

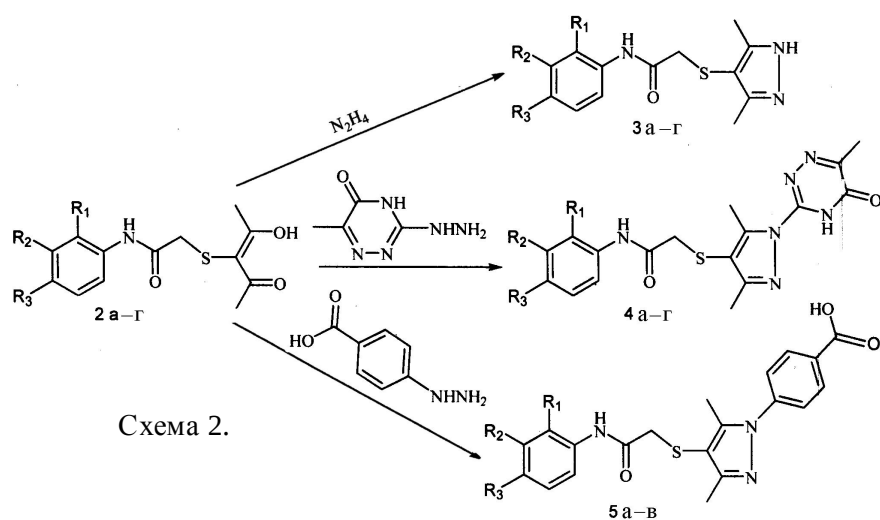


Схема 2.

замещенного анилина добавляли 10 ммоль тиогликолевой кислоты, реакционную смесь нагревали в инертной атмосфере до 120–150 °С в течение 3 ч. По окончании реакции в смесь прибавляли 10 мл этанола и охлаждали. Полученный продукт фильтровали, промывали сначала охлажденным спиртом, затем водой и перекристаллизовывали из этанола. Продукт сушили под вакуумом при 60 °С.

2-меркапто-N-(4-метоксифенил)ацетамид (1а). Выход 61 %. ПМР, м.д.: 8.44 (с, 1H, –NH), 7.44 (д, 2H, –C₆H₄), 6.87 (д, 2H, –C₆H₄), 3.79 (с, 3H, –OCH₃), 3.34 (д, 2H, –CH₂), 2.00 (т, 1H, –SH).

Найдено, %: С 54.50; Н 5.35; N 7.50. Вычислено, %: С 54.80; Н 5.62; N 7.10.

N-(4-фторфенил)-2-меркаптоацетамид (1б). Выход 65 %. ПМР, м.д.: 10.04 (с, 1H, –NH), 7.52 (м, 2H, –C₆H₄), 6.91 (м, 2H, –C₆H₄), 3.41 (д, 2H, –CH₂), 1.45 (т, 1H, –SH).

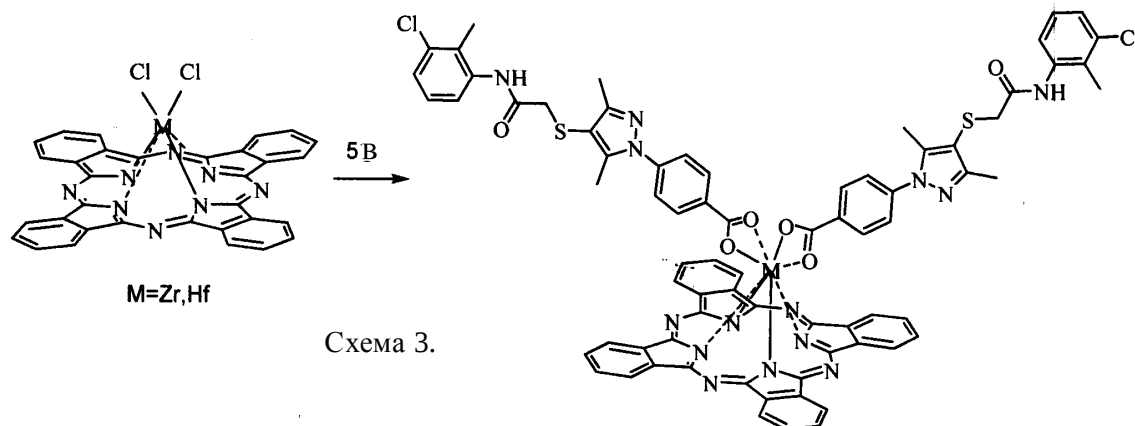


Схема 3.

Найдено, %: С 52.23; Н 4.78; N 7.14. Вычислено, %: С 51.88; Н 4.35; N 7.56.

N-(3-хлор-2-метилфенил)-2-меркаптоацетамид (1в). Выход 58 %. ПМР, м.д.: 9.72 (с, 1Н, –NH), 7.38–7.31 (м, 2Н, –C₆H₃), 7.22 (т, 1Н, –C₆H₃), 3.36 (с, 2Н, –CH₂), 2.24 (с, 3Н, –CH₃), 2.26 (т, 1Н, –SH).

Найдено, %: С 50.50; Н 4.30; N 6.70. Вычислено, %: С 50.12; Н 4.67; N 6.49.

N-(3,4-диметилфенил)-2-меркаптоацетамид (1г). Выход 70 %. ПМР, м.д.: 8.72 (с, 1Н, –NH), 7.41–7.09 (м, 3Н, –C₆H₃), 3.60 (д, 2Н, –CH₂), 2.26 (с, 3Н, –CH₃), 2.17 (с, 3Н, –CH₃), 1.65 (с, 1Н, –SH).

Найдено, %: С 60.90; Н 6.52; N 7.46. Вычислено, %: С 61.51; Н 6.71; N 7.17.

Алкилирование арилтиоацетамидов 3-хлор-ацетилацетоном (2а-г). К 10 ммоль арилтиоацетамидов 1а–г, растворенного в 5–10 мл 2N KOH в 50 %-м водном изопропанол, добавляли 10 ммоль 3-хлор-2,4-пентандиона в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь нагревали до 70 °С в течение 10–15 мин, после чего осаждали продукт водой. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали сначала охлажденным спиртом, а затем водой. Перекристаллизовывали из изопропанола. Продукт сушили под вакуумом при 60 °С.

(Е)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)-*N*-(4-метоксифенил)ацетамид (2а). Выход 67 %. Данные ПМР, м.д.: 17.21 (с, 1Н, –OH), 9.92 (с, 1Н, –NH), 7.46–7.43 (д, 2Н, –C₆H₄), 6.91–6.88 (д, 2Н, –C₆H₄), 3.72 (с, 3Н, –OCH₃), 3.34 (д, 2Н, –CH₂), 2.37 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 56.50; Н 5.45; N 5.05. Вычислено, %: С 56.93; Н 5.80; N 4.74.

(Е)-*N*-(4-фторфенил)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)ацетамид (2б). Выход 54 %. ПМР, м.д.: 17.27 (с, 1Н, –OH), 10.13 (с, 1Н, –NH), 7.58 (м, 2Н, –C₆H₄), 7.16 (т, 2Н, –C₆H₄), 3.32 (с, 2Н, –CH₂), 2.36 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 55.46; Н 5.27; N 4.64. Вычислено, %: С 55.11; Н 4.98; N 4.94.

(Е)-*N*-(3-хлор-2-метилфенил)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)ацетамид (2в). Выход 42 %. ПМР, м.д.: 17.21 (с, 1Н, –OH), 9.92 (с, 1Н, –NH), 7.34–7.29 (м, 2Н, –C₆H₃), 7.20 (т, 1Н, –C₆H₃), 3.34 (с, 2Н, –CH₂), 2.37 (с, 6Н, 2-CH₃), 2.22 (с, 3Н, –CH₃).

Найдено, %: С 53.30; Н 5.45; N 4.85. Вычислено, %: С 53.59; Н 5.14; N 4.46.

(Е)-*N*-(3,4-диметилфенил)-2-(2-гидрокси-4-оксопент-2-ен-3-илтио)ацетамид (2г). Выход 48 %.

ПМР, м.д.: 17.18 (с, 1Н, –OH), 10.15 (с, 1Н, –NH), 7.75 (д, 1Н, –C₆H₃), 7.38 (м, 1Н, –C₆H₃), 7.10 (д, 1Н, –C₆H₃), 3.32 (с, 2Н, –CH₂), 2.41 (с, 6Н, 2-CH₃), 2.24 (с, 3Н, –CH₃), 2.17 (с, 3Н, –CH₃).

Найдено, %: С 61.04; Н 6.90; N 4.49. Вычислено, %: С 61.41; Н 6.53; N 4.77.

Взаимодействие 3-замещенных ацетилацетонов с гидразином (3а-г). К 10 ммоль 3-замещенных ацетилацетонов 2а–г в 15 мл спирта прибавляли 10 ммоль гидразин гидрата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 30–35 °С. После добавления всего гидразина смесь кипятили в течение одного часа и оставляли на ночь. Выделившиеся кристаллы фильтровали, промывали 50 %-м водным спиртом, а затем водой. Продукт сушили под вакуумом при 60 °С.

2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-илтио)-*N*-(4-метоксифенил)ацетамид (3а). Выход 59 %. ПМР, м.д.: 12.41 (с, 1Н, –NH пиразол), 9.72 (с, 1Н, –NH амид), 7.43–7.40 (д, 2Н, –C₆H₄), 6.88–6.85 (д, 2Н, –C₆H₄), 3.71 (с, 3Н, –OCH₃), 3.19 (с, 2Н, –CH₂), 2.14 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 57.27; Н 6.31; N 14.14. Вычислено, %: С 57.71; Н 5.88; N 14.42.

2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-илтио)-*N*-(4-фторфенил)ацетамид (3б). Выход 50 %. ПМР, м.д.: 12.42 (с, 1Н, –NH пиразол), 9.94 (с, 1Н, –NH амид), 7.54–7.50 (м, 2Н, –C₆H₄), 7.16–7.10 (т, 2Н, –C₆H₄), 3.21 (с, 2Н, –CH₂), 2.14 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 56.16; Н 4.78; N 15.48. Вычислено, %: С 55.90; Н 5.05; N 15.04.

N-(3-хлор-2-метилфенил)-2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-илтио)ацетамид (3в). Выход 52 %. ПМР, м.д.: 12.44 (с, 1Н, –NH пиразол), 9.46 (с, 1Н, –NH амид), 7.28–7.15 (м, 3Н, –C₆H₃), 3.32 (с, 2Н, –CH₂), 2.17 (с, 6Н, –2CH₃), 2.10 (с, 3Н, –CH₃).

Найдено, %: С 54.59; Н 4.89; N 13.12. Вычислено, %: С 54.27; Н 5.21; N 13.56.

2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-илтио)-*N*-(3,4-диметилфенил)ацетамид (3г). Выход 56 %. ПМР, м.д.: 12.40 (с, 1Н, –NH пиразол), 9.62 (с, 1Н, –NH амид), 7.30–7.05 (м, 3Н, –C₆H₃), 3.25 (с, 2Н, –CH₂), 2.25–2.05 (м, 12Н, –4CH₃).

Найдено, %: С 61.79; Н 6.45; N 14.08. Вычислено, %: С 62.25; Н 6.62; N 14.52.

Взаимодействие 3-замещенных ацетилацетонов с 3-гидразин-6-метил-1,2,4-триазин-5(Н)-оном (4а-г). К 10 ммоль 3-замещенных ацетилацетонов 2а–г в 10 мл диметилформамида прибавляли в

течение 5 мин 10 ммоль 3-гидразин-6-метил-1,2,4-триазин-5(Н)-она в 10 мл диметилформамида. После добавления всего гидразина смесь нагревали на водяной бане в течение 2 ч и оставляли на ночь. Реакционную смесь разбавляли 50 мл воды и фильтровали выделившиеся кристаллы. Перекристаллизовывали из смеси диметилформамид : изопропанол 1:1. Промывали спиртом, а затем водой. Продукт сушили под вакуумом при 60 °С.

2-(3,5-диметил-1-(6-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-1Н-пиразол-4-илтио)-N-(4-метоксифенил)ацетамид (4а). Выход 55 %. ПМР, м.д.: 14.03 (с, 1Н, -NH), 9.86 (с, 1Н, -NH), 7.40 (д, 2Н, -C₆H₄), 6.89 (д, 2Н, -C₆H₄), 3.72 (с, 3Н, -OCH₃), 3.33 (с, 2Н, -CH₂), 2.64 (с, 3Н, -CH₃), 2.30–2.18 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 54.33; Н 4.78; N 20.56. Вычислено, %: С 53.99; Н 5.03; N 20.99.

2-(3,5-диметил-1-(6-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-1Н-пиразол-4-илтио)-N-(4-фторфенил)ацетамид (4б). Выход 49 %. ПМР, м.д.: 13.98 (с, 1Н, -NH), 10.04 (с, 1Н, -NH), 7.51 (м, 2Н, -C₆H₄), 7.14 (т, 2Н, -C₆H₄), 3.36 (с, 2Н, -CH₂), 2.64 (с, 3Н, -CH₃), 2.30–2.18 (с, 6Н, 2-CH₃).

Найдено, %: С 53.00; Н 4.74; N 21.97. Вычислено, %: С 52.57; Н 4.41; N 21.64.

N-(3-хлоро-2-метилфенил)-2-(3,5-диметил-1-(6-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-1Н-пиразол-4-илтио)ацетамид (4в). Выход 53 %. ПМР, м.д.: 13.90 (с, 1Н, -NH), 9.66 (с, 1Н, -NH), 7.35–7.16 (м, 3Н, -C₆H₃), 3.46 (с, 2Н, -CH₂), 2.64 (с, 3Н, -CH₃), 2.30 (с, 3Н, -CH₃), -2.18 (с, 3Н, -CH₃), 2.10 (с, 3Н, -CH₃).

Найдено, %: С 51.99; Н 4.23; N 19.69. Вычислено, %: С 51.61; Н 4.57; N 20.06.

2-(3,5-диметил-1-(6-метил-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3-ил)-1Н-пиразол-4-илтио)-N-(3,4-диметилфенил)ацетамид (4г). Выход 48 %. ПМР, м.д.: 13.99 (с, 1Н, -NH), 9.78 (с, 1Н, -NH), 7.23–7.10 (м, 3Н, -C₆H₃), 3.46 (с, 2Н, -CH₂), 2.64 (с, 3Н, -CH₃), 2.29 (с, 3Н, -CH₃), 2.17–2.14 (м, 9Н, 3-CH₃).

Найдено, %: С 56.85; Н 5.31; N 21.35. Вычислено, %: С 57.27; Н 5.56; N 21.09.

Взаимодействие 3-замещенных ацетилацетонов с 4-гидразинбензойной кислотой (5а–в). К 10 ммоль 3-замещенных ацетилацетонов 2а–г, растворенных в 5 мл изопропанола, добавляли 10 ммоль 4-гидразинбензойной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч, после охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и промывали сна-

чала охлажденным спиртом, а затем водой. Сушили продукт под вакуумом при 60 °С.

4-(4-(2-(4-метоксифениламино)-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензойная кислота (5а). Выход 60 %. ПМР, м.д.: 13.17 (с, 1Н, -COOH), 9.91 (с, 1Н, -NH), 8.06–8.03 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.61–7.58 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.19–7.03 (м, 2Н, -C₆H₃), 6.65 (м, 2Н, -C₆H₃), 3.70 (с, 3Н, -OCH₃), 3.33 (с, 2Н, -CH₂), 2.38 (с, 3Н, -CH₃), 2.24 (с, 3Н, -CH₃).

Найдено, %: С 61.63; Н 5.44; N 9.85. Вычислено, %: С 61.30; Н 5.14; N 10.21.

4-(4-(2-(4-фторфениламино)-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензойная кислота (5б). Выход 54 %. ПМР, м.д.: 13.11 (с, 1Н, -COOH), 10.00 (с, 1Н, -NH), 8.08–8.05 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.63–7.60 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.55–7.51 (м, 2Н, -C₆H₃), 7.13 (т, 2Н, -C₆H₃), 3.34 (с, 2Н, -CH₂), 2.39 (с, 3Н, -CH₃), 2.24 (с, 3Н, -CH₃).

Найдено, %: С 60.58; Н 4.17; N 10.89. Вычислено, %: С 60.14; Н 4.54; N 10.52.

4-[4-(2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензойная кислота (5в). Выход 47 %. ПМР, м.д.: 13.09 (с, 1Н, -COOH), 9.57 (с, 1Н, -NH), 8.10–8.07 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.67–7.64 (д, 2Н, -C₆H₄), 7.29–7.26 (м, 2Н, -C₆H₃), 7.18 (т, 1Н, -C₆H₃), 3.46 (с, 2Н, -CH₂), 2.44 (с, 3Н, -CH₃), 2.30 (с, 3Н, -CH₃), 2.10 (с, 3Н, -CH₃).

Найдено, %: С 58.40; Н 4.35; N 10.00. Вычислено, %: С 58.67; Н 4.69; N 9.77.

Синтез ди(4-[4-(2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензоато)фталоцианинатов циркония и гафния (6в, 7в). 0.5 ммоль РСМCl₂ суспендировали в 10 мл диметилформамида, добавляли 1,2 ммоль 4-[4-(2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензойной кислоты (5в). Реакционную смесь нагревали при 100–120 °С в течение 6 ч, затем фильтровали горячей для отделения не прореагировавших исходных веществ. Продукт осаждали водой, фильтровали, промывали спиртом и водой, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

Ди(4-[4-(2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтилтио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензоато)фталоцианинат циркония (6в). Выход 34 %. ПМР, м.д.: 9.55–9.18 (м, 8Н, РС), 8.20–8.03 (м, 8Н, РС), 8.98 (с, 2Н, 2NH), 7.65 (с, 2Н, Ar), 7.35 (с, 2Н, Ar), 7.24 (д, 2Н, Ar), 7.18–6.81 (2дд, 8Н, 2Ar), 3.46–3.36 (д, 4Н, 2CH₂),

2.42–2.00 (м, 18H, 6CH₃). ЭСП (толуол), λ, нм (относительная интенсивность): 341 (1.00), 630 пл, 688 (2.34).

Найдено, %: С 60.33, Н 3.92, N 13.05, Zr 5.97. Вычислено, %: С 60.73, Н 3.86, N 13.40, Zr 6.23.

Ди(4-[4-({2-[(3-хлоро-2-метилфенил)амино]-2-оксоэтил}тио)-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил]бензоато)фталоцианинат гафния (7в). Выход 35 %. ПМР, м.д.: 9.58–9.24 (м, 8H, Pс), 8.24–8.08 (м, 8H, Pс), 8.96 (с, 2H, 2NH), 7.68 (с, 2H, Ar), 7.31 (с, 2H, Ar), 7.26 (д, 2H, Ar), 7.21–6.87 (2дд, 8H, 2Ar), 3.44–3.36 (д, 4H, 2CH₃), 2.45–2.04 (м, 18H, 6CH₃). ЭСП (толуол), λ, нм (относительная интенсивность): 341 (1.00), 630 пл, 688 (2.45).

Найдено, %: С 57.55, Н 3.90, N 12.24, Hf 11.35. Вычислено, %: С 57.31, Н 3.64, N 12.64, Hf 11.51.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре Varian VXR (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на приборе Perkin Elmer UV/ VIS Lambda 35.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано ряд новых β-дикетонатных систем, що містять арилтіоацетамідні замісники. Досліджено їх взаємодію з гідразинами. Методом ПМР-спектроскопії встановлено будову отриманих сполук. Показано можливість утворення фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з об'ємним позаплощинним лігандом — 4-[4-({2-[(3-хлоро-2-метилфеніл)аміно]-2-оксоетил}тіо)-3,5-диметил-1Н-піразол-1-іл]бензойною кислотою.

SUMMARY. A number of new β-diketonate systems containing arylthioacetamide substituents was ob-

tained. Their interaction with hydrazines was studied. The structure of the compounds was obtained by proton NMR spectroscopy. The possibility of formation of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with bulky out-of-plane ligand — 4-[4-({2-[(3-chloro-2-methylphenyl)amino]-2-oxoethyl}thio)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl]benzoic acid.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
2. Itoh K., Matsumoto O. // Thin Solid Films. -1999. -**345**, № 1. -P. 29—33.
3. Reyesa R., Cremonab M., Teotoniod E.E.S. et al. // J. Luminescence. -2013. -**134**. -P. 369—373.
4. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N. et al. // Solid State Ionics. -2009. -**180**. -P. 928—933.
5. Chernii V. Ya, Tretyakova I.N., Bon V. V. et al. // Dyes and Pigments. -2012. -**94**, № 2. -P. 187—194.
6. Kovalska V.B., Losytsky M.Y., Chernii S.V. et al. // Biopolymers and Cell. -2013. -**29**, № 6. -P. 473—479.
7. Kovalska V., Losytsky M., Chernii V. et al. // Bioorg. Med. Chem. -2012. -**20**, № 1. -P. 330—334.
8. Wessels J.M., Nothofer H.-G., Ford W.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2004. -**126**, № 10. -P. 3349—3356.
9. Hagemann J.P., Kaye P.T. // Tetrahedron. -1999. -**55**, № 3. -P. 869—874.
10. Hagemann J.P., Kaye P.T. // Synthetic Commun. -1999. -**29**, № 2. -P. 303—310.
11. Третьякова И.Н., Томачинская Л.А., Колотилова Ю.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 75—77.
12. Al-Jeboori M.J., Al-Jebouri F.A., Al-Azzawi M.A.R. // Inorg. Chim. Acta. -2011. -**379**. -P. 163—170.
13. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2008. -**361**. -P. 2569—2581.
14. Ou Zh., Zhan R., Tomachynski L.A. et al. // Macroheterocycles. -2011. -**4**, № 3. -P. 164—170.

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

Поступила 17.06.2014

О.М.Суслов, С.Д.Кобилянська, В.В.Трачевський, А.Г.Білоус

ПОЛЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ ТИТАНАТІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Золь-гель методом отримано нанорозмірні порошки твердих розчинів титанатів лантану-літію (LLTO) та барію-стронцію (BSTO) зі структурою перовськіту. На основі проведених досліджень запропоновано модель будови координаційних полімерів, що утворюються в золь-гель системі. Показано, що при використанні золь-гель методу формування твердих розчинів відбувається в одну стадію при відносно низьких температурах.

ВСТУП. Титанати лужних, лужно- та рідкісноземельних елементів і їх похідні зі структурою перовськіту знаходять широке застосування в сучасній техніці. На їх основі отримані матеріали з широким набором функціональних властивостей, зокрема іонні провідники та діелектрики [1], серед них особливу увагу привертають титанати лантану-літію (LLTO) зі структурою дефектного перовськіту, літій-іонна провідність яких відкриває перспективи залучення їх до розробки компонентів електрохімічних джерел енергії [2]. Серед діелектриків практично значущі характеристики мають тверді розчини титанатів барію-стронцію (BSTO), сегнетоелектричні властивості, при цьому їм, можуть бути використані при створенні конденсаторів, пристроїв з динамічною пам'яттю та електрокерованих компонентів радіотехніки [3]. Синтез зазначених систем здійснюється переважно методом твердофазних реакцій (ТФР), що дозволяє точно контролювати стехіометрію хімічного складу матеріалів [3–5]. Однак за цим методом перебіг реакцій відбувається при високих температурах та протягом тривалого часу, до того ж отримані при цьому порошки характеризуються значним розміром часток ($d \geq 1$ мкм) і їх спікання в подальшому відбувається при високих температурах, що для літійвмісних матеріалів пов'язане з втратами літію через випаровування [6]. Синтез за золь-гель методом (варіант Печіні) проходить при низьких температурах з утворенням кінцевих продуктів у вигляді нанорозмірних порошків з високим ступенем хімічної та фазової однорідності [7, 8]. Золь-гель метод дозволяє також отримувати стабільні розчини, які можуть бути використані при виготовленні плівкових матеріалів [7].

Проте в літературі обмаль даних щодо процесів утворення золь-гель систем при отриманні титанатів лужних, лужно- та рідкісноземельних елементів, а наявні відомості суперечливі та потребують перевірки. Зокрема, у статті [7] наведено дані щодо утворення полімерних сполук як матриці для синтезу перовськітів методом Печіні, але відсутня інформація про координаційне оточення іонів металів. У роботі [9] припускається утворення семичленних циклів у координаційній сфері іонів Ti^{4+} , що, за правилом Чугаєва, малоімовірно [10]. Для свідомого ініціювання хімічних перетворень при реалізації золь-гель технології з метою створення матеріалів із заданими властивостями актуальними є дослідження процесів, які відбуваються в розчинах на різних стадіях синтезу.

Тому в роботі досліджено процеси, що супроводжують золь-гель синтези титанату лантану-літію та барію-стронцію зі структурою перовськіту, отримання та дослідження наночасток їх твердих розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використані $BaCO_3$, $SrCO_3$, Li_2CO_3 та La_2O_3 марки ос.ч., розчин діацетилацетонатдізопропілату титану (VI) в ізопропанолі, лимонна кислота (СА, H_3CitH_2O), етиленгліколь (EG) (х.ч.) і “льодяна” оцтова та концентрована азотна кислоти кваліфікації х.ч. як компоненти реакційного середовища. Для формування полімерного гелю лимонну кислоту розчиняли в етиленгліколі у мольному співвідношенні СА : EG = 1:8, суміш спочатку нагрівали до появи жовтого забарвлення (реакція поліконденсації [4]), потім охолоджували до кімнатної температури. Для отримання титанату лантану-лі-

тію до гелю полімерної матриці додавали розчини діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі та нітрати лантану та літію, отримані розчиненням стехіометричної кількості оксиду лантану та карбонату літію в азотній кислоті. У випадку титанату барію-стронцію реакційну суміш готували введенням у систему з полімерним гелем розчинів діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі та ацетатів барію і стронцію (одержані розчиненням відповідних карбонатів в оцтовій кислоті). Леткі компоненти реакційної суміші видаляли випаровуванням з подальшим піролізом сухого залишку при 400 °С. Продукти перетворень після прожарювання в інтервалі температур 500—1000 °С були об'єктами подальших досліджень.

Зазначені полімерні золь-гель розчини вивчали методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) (Spectrum 100 Perkin Elmer) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^{13}C AVANCE 400 Bruker). Одержані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGDTA92 Setaram). Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-4). Мікросструктуру порошків досліджували методом елек-

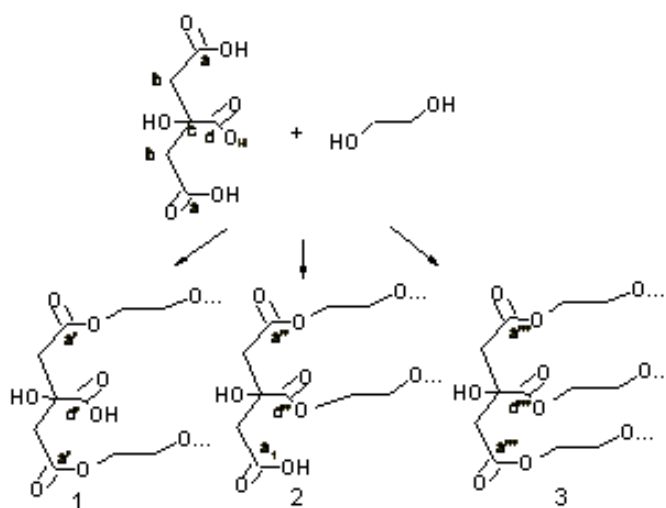


Схема 1.

тронної мікроскопії (ТЕМ, SELMI ПЕМ-125К).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем можливе утворення двох типів лінійних полімерів (продукти поліестерифікації 1, 2) та одного розгалуженого (продукт 3) (схема 1) [7].

Результати аналізу спектрів ЯМР ^{13}C показали, що полімерна матриця містить всі три продукти (рис. 1, а, крива 2). Про це свідчить наявність у спектрі поліестеру сигналів карбоксильних (a'' , d'') та естерних (a' , d' та d''') груп (схема 1; рис. 1, а, крива 2).

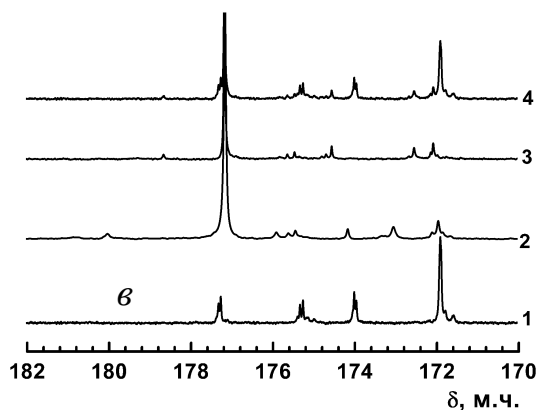
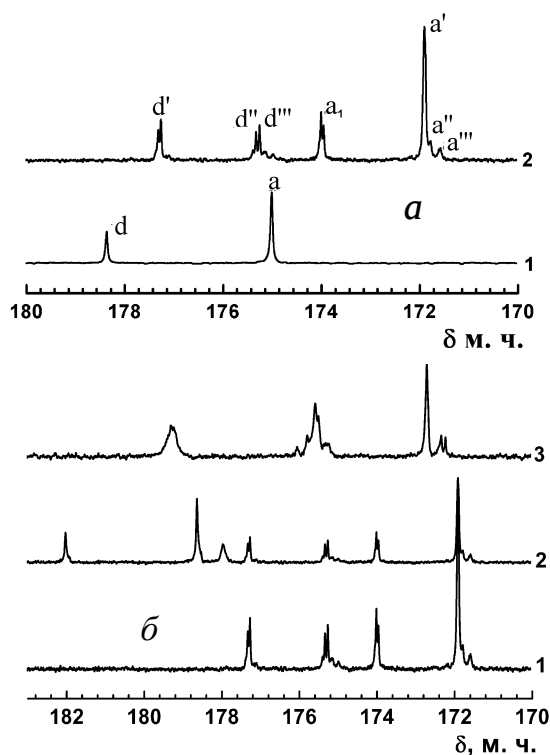


Рис. 1. ЯМР ^{13}C спектри: а — лимонної кислоти (1) та продукту поліконденсації лимонної кислоти з етиленгліколем (2); б — полімерної матриці (1) та полімерної матриці в присутності іонів Ti^{4+} (2) та La^{3+} (3); в — продуктів взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем (1), лимонної кислоти з етиленгліколем і барієм (2), стронцієм (3), літієм (4).

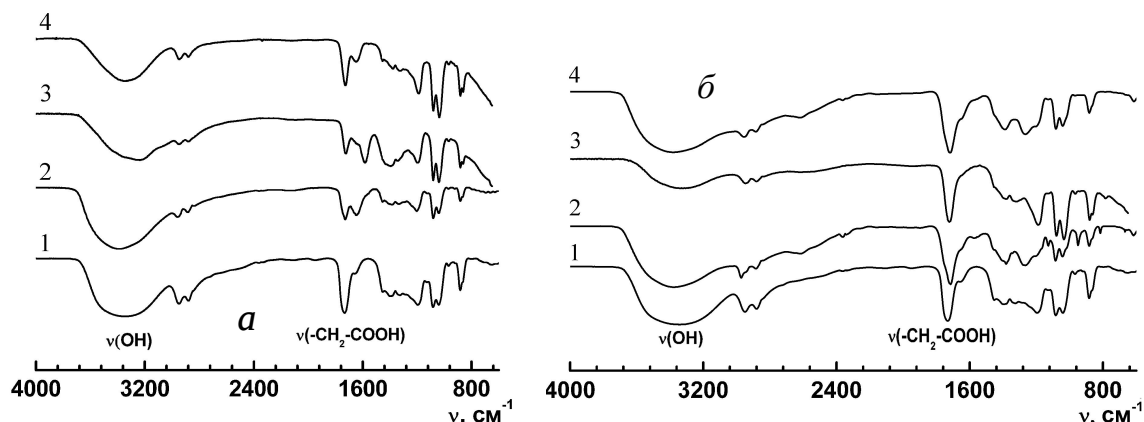


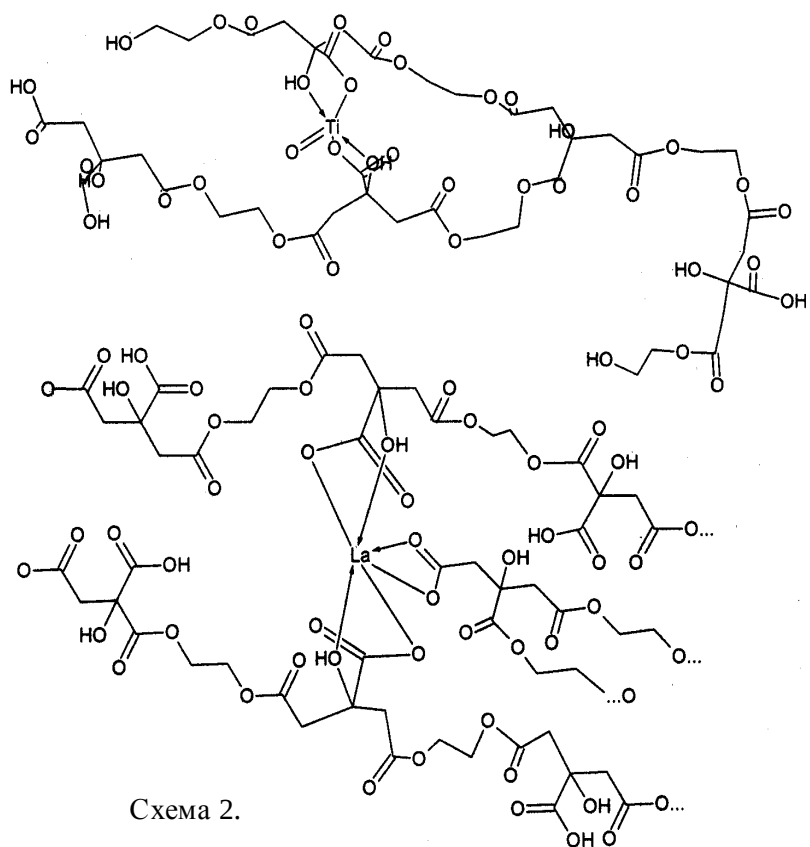
Рис. 2. ІЧ-спектри золь-гель розчинів: *a* — лимонної кислоти в етиленгліколі до полімеризації (1), полімерної матриці (2), продуктів взаємодії полімерної матриці з іонами La^{3+} (3) та Ti^{4+} (4); *б* — полімерної матриці (1), полімерної матриці з Ba^{2+} (2), Si^{2+} (3) та Li^{+} (4).

За даними спектрів ЯМР ^{13}C показано також, що при введенні до складу полімерного гелю розчинів сполук Ti^{4+} , Zr^{4+} та La^{3+} формуються полімерні гетерометальні комплекси за рахунок утворення зв'язків між іонами металів та карбоксильними групами при четвертинному атомі карбону, які не приймають участі в реакції поліестерифікації. Зокрема, при введенні в полімерний гель сполук Ti^{4+} спостерігається зміна значення хімічного зсуву сигналу відзначеної карбоксильної групи (від 177.2 до 182.0 м.ч.) і менш суттєве зміщення сигналів карбонільних груп (від 174.0 і 175.2 до 177.6 і 178.4 м.ч. відповідно), що беруть участь в утворенні поліестеру (рис. 1, б, крива 2) за рахунок перерозподілу електронної густини між атомами кисню карбоксильної та гідроксильної груп при четвертинному атомі карбону.

При введенні до полімерного гелю сполук La^{3+} спостерігається суттєва зміна характеру спектру (рис. 1, б, крива 3): в координації до іона металу, на відміну від титану (IV), беруть участь як карбоксильна група при четвертинному атомі карбону, так і карбоксильні групи, не задіяні в реакції естерифікації [11].

Іони барію, стронцію та літію при взаємодії з полімерною матрицею на основі лимонної кислоти

та етиленгліколю, згідно з даними ЯМР-спектроскопії (рис. 1, б, криві 2–4), на відміну від іонів титану та лантану, не утворюють гетерометальних комплексів: зміна положень сигналів карбонільних груп при введенні в полімерний гель іонів відповідних металів відсутня.



В ІЧ-спектрах продуктів взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем ідентифікуються широкі смуги на $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ і близько 1635 см^{-1} (рис. 2, крива 1), пов'язані з наявністю води та надлишку етиленгліколю. Можна відзначити внесок недисоційованої ОН-групи СА, EG та продуктів їх взаємодії, також вносять вклад в інтенсивність смуги на $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Наявність груп COO- , координованих з іонами металів, підтверджується присутністю смуг поглинання при 1605 і 1400 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO-})$ і $\nu_{\text{s}}(\text{COO-})$), що відповідають системам з La^{3+} і Ti^{4+} (рис. 2, а, криві 2–4), однак їх відсутність у спектрах систем з Li^+ , Ba^{2+} і Sr^{2+} (рис. 2, б, криві 2–4) свідчить про відсутність координаційних зв'язків іонів Li^+ , Ba^{2+} і Sr^{2+} з компонентами полімерних гелів. Різниця значень частот асиметричних (ν_{as}) та симетричних (ν_{s}) коливань показує, що COO- координуються до іонів Ti^{4+} монодентатно [9], а у випадку з La^{3+} можлива бідентатна координація [11]. Наявність плеча при 1731 см^{-1} , а також смуги при $1195\text{--}1225\text{ см}^{-1}$, які при цьому спостерігаються в спектрі, узгоджується з припущенням їх відповідності $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C-O})$ з естерної групи. На основі отриманих даних запропоновано модель будови полімерних гомо- та гетерометальних комплексів (див. схему 2).

Одержані в результаті послідовних перетво-

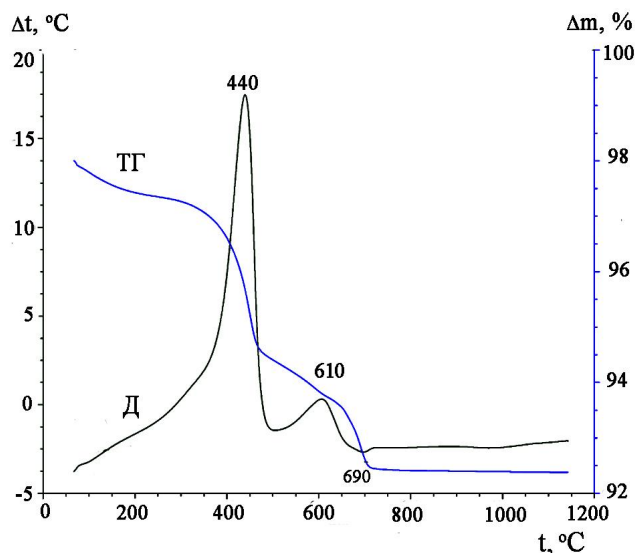


Рис. 3. Типові криві диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу прекурсору титанатів лантану–літію та/чи барію–стронцію, отриманих золь-гель методом.

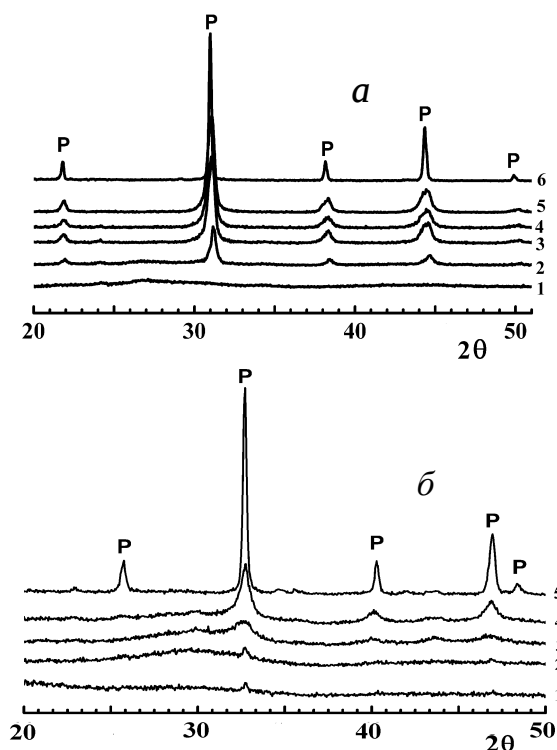


Рис. 4. Рентгенограми прекурсору для отримання BSTO (а) та LLTO (б) при різних температурах термообробки: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000 °C (а); 1 – 300, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 900 °C (б). P — перовськітна фаза.

рень після упарювання та наступного піролізу порошки прекурсору використовували для подальших досліджень.

Згідно з даними термічного аналізу (рис. 3), екзофект при 440 °C пов'язаний з деструкцією та окисненням органічних компонентів, екзофект при 600 °C обумовлений окисненням аморфного вуглецю. Ці висновки узгоджуються з даними РФА, за якими при температурах вище 600 °C на дифрактограмах присутні лише піки, що відповідають фазам титанатів зі структурою перовськіту (рис. 4, а, б). Результати рентгенофазового аналізу LLTO та BSTO після термообробки (рис. 4) свідчать про початок кристалізації перовськітної фази при 600 °C у випадку BSTO та при 700 °C для LLTO без утворення проміжних фаз, що не характерно для фізико-хімічної еволюції систем при застосуванні інших методів синтезу, зокрема твердофазних реакцій та осадження з розчинів [3, 12].

Для визначення розмірів синтезованих часток проведено електронно-мікроскопічні дослідження наночастинок при температурі кристалізації перовскітної фази 700 °С (рис. 5). Встановлено, що частки LLTO є нанорозмірними і їх розмір дорівнює 10—20 нм (рис. 5,а), в той час як частки BSTO характеризуються розміром 20—40 нм (рис. 5,б).

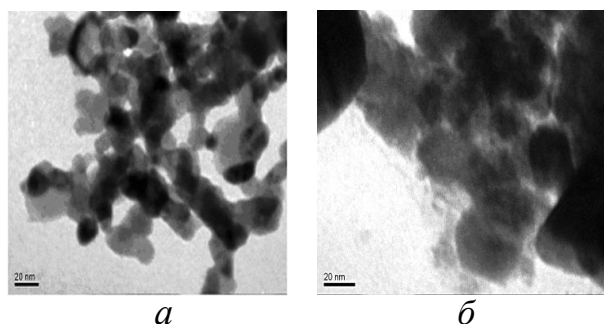


Рис. 5. Мікрофотографії наночастинок LLTO (а) та BSTO (б), синтезованих золь-гель методом. $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, за золь-гель методом отримано титанати лантану-літію та барію-стронцію зі структурою перовскіту. Показано, що йони Ti^{4+} координують переважно карбоксильні та гідроксильні групи при четвертинному атомі карбону лимонної кислоти, не задіяні в реакції поліестерифікації. При цьому карбоксильні групи координуються виключно монодентатно. У випадку La^{3+} можлива координація до кінцевих груп лимонної кислоти, а карбоксильні групи координуються як моно-, так і бідентатні ліганди. При узагальненні результатів запропоновано модель будови координаційних полімерів. Знайдено, що при золь-гель синтезі утворення твердих розчинів титанатів лантану-літію та барію-стронцію відбувається в одну стадію при відносно низьких температурах (700 °С у випадку LLTO та 600 °С — для BSTO). Отримані порошки характеризуються розміром часток 10—200 (LLTO) та 20—40 нм (BSTO).

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

РЕЗЮМЕ. Золь-гель методом получені наноразмерные порошки твердых растворов титанатов лантана-лития (LLTO) и бария-стронция (BSTO) со структурой перовскита. На основе проведенных исследований предложена модель строения координационных полимеров, образующихся в золь-гель системе. Показано, что при использовании золь-гель метода формирование твердых растворов происходит в одну стадию при относительно низких температурах.

SUMMARY. Nanosized powders of solid solutions of lanthanum-lithium (LLTO) and barium-strontium (BSTO) titanates with perovskite structure have been obtained by sol-gel method. Model of coordination structure of polymers formed in the sol-gel system have been proposed. It has been shown that using the sol-gel method of forming solid solutions occurs in a single step and at relatively low temperatures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
2. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела: В 2т. -СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. -Т. 1.
3. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1-2. -Р. 5—66.
4. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорганич. матер. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
5. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**, № 1-6. -Р. 9—15.
6. Belous A., Yanchevskiy O., Vynov O. et al. // J. Chem. Materials. -2004. -**16**, № 7 -Р. 407—417.
7. Kakihana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**, № 1. -Р. 7—55.
8. Pat. 3330697 United State C04B35/26; C04B35/46; C04B35/468. -Publ. 07.11.1967.
9. Todorovsky D.S., Getsova M.M., Wawer I., et al. // Materials Lett. -2004. -**58**, № 8. -Р 3559—3563.
10. Харитонов Ю.Я. // Сорос. образоват. журн. -1996. -№ 1. -С. 48—56.
11. Vanhoyland G., Pagnaer J., D'Haen J. et al. // J. Solid State Chem. -2005. -**178**, № 6. -Р 166—171.
12. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -**33**, № 7. -Р. 4792—4796.

Надійшла 28.05.2014

УДК 535.372 : 541.490 : 546.66

С.Б.Мешкова, О.В.Шевченко, Т.П.Руденко, И.С.Волошановский, В.П.Антонович

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
Tb(III), Dy(III) и Tm(III) С СОПОЛИМЕРАМИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНА И СТИРОЛА**

Синтезированы винил-β-дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД), его гомополимер — поли-5-метил-5-гексен-2,4-дион (ПМГД), а также его сополимеры (СП) со стиролом при разных мономерных соотношениях стирол : МГД. Найдены условия комплексообразования, состав комплексов Ln(III) с ПМГД и оптимальные соотношения Ln : СП, при которых наблюдается максимальная интенсивность люминесценции соединений. Исследовано влияние органических растворителей и донорно-активных лигандов на люминесценцию комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексные соединения лантанидов (Ln), благодаря узкополосной *f-f*-люминесценции, обеспечивающей чистый цвет свечения, широко используются в научных исследованиях, в качестве метчиков в медицине и биологии, излучающих слоев в светодиодах, телекоммуникационных устройствах и пр. [1—3]. Интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) значительно снижают входящие во внутреннюю координационную сферу молекулы воды или растворителя, содержащего ОН-группы (“ОН-осцилляторы”) — внутримолекулярные тушители люминесценции. Не меньший вклад в тушение люминесценции вносит безызлучательный межмолекулярный перенос энергии, обусловленный диффузией молекул в растворе. В значительной степени он исключается при выделении комплексов в твердом виде, введении их в твердые матрицы, в том числе полимерные. При этом используется как смешивание растворов комплекса с полимерами [4], так и комплексообразование Ln(III) с полимерами, модифицированными органическими реагентами [5, 6] или сополимерами, включающими молекулы органических реагентов с заданной частотой в полимерной цепи [7—12]. Как показали исследования [13, 14], интенсивность люминесценции комплексных соединений Eu(III) с сополимерами, включающими β-дикетоны, на 1—2 порядка величины выше соответствующих β-дикетонатов. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность наблюдения люминесценции ионов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) в комплексах с сополимерами на основе МГД и стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 5-Метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) получали по методике,

описанной в работе [15], конденсацией метилметакрилата с ацетоном. В качестве конденсирующего агента использовали метилат натрия. Индивидуальность МГД подтверждена методом ГЖХ, состав и структура — данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

С помощью реакции радикальной гомо- и сополимеризации МГД со стиролом при различных объемных соотношениях стирол : МГД = 1:1, 1:5, 1:10 и 1:30 были получены гомополимер МГД и его сополимеры. Процесс полимеризации проводили при 80 °С и инициировании бензоилпероксидом ($C = 0.03$ М). Полимеры очищали двукратным переосаждением в этаноле.

Исходные растворы ПМГД ($1 \cdot 10^{-2}$ М) и сополимеров (1 мг/мл) получали растворением в диоксане. Исходные растворы хлоридов Ln(III) ($1 \cdot 10^{-1}$ М) готовили растворением их высокочистых оксидов (99.998 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию Ln(III) устанавливали титриметрически. Рабочие растворы реагентов и $LnCl_3$ с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных.

Спектры возбуждения, люминесценции и время ее жизни (τ) регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция), снабженным ксеноновыми лампами (400 и 150 Вт), работающими в постоянном и импульсном режимах. Кроме того, спектры люминесценции записывали также на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, С.-Петербург, Россия) с ртутной лампой ДРШ-250, выделяя излучение наиболее интенсивной линии 365 нм светофильтром УФС-2. Все измерения проводили при ком-

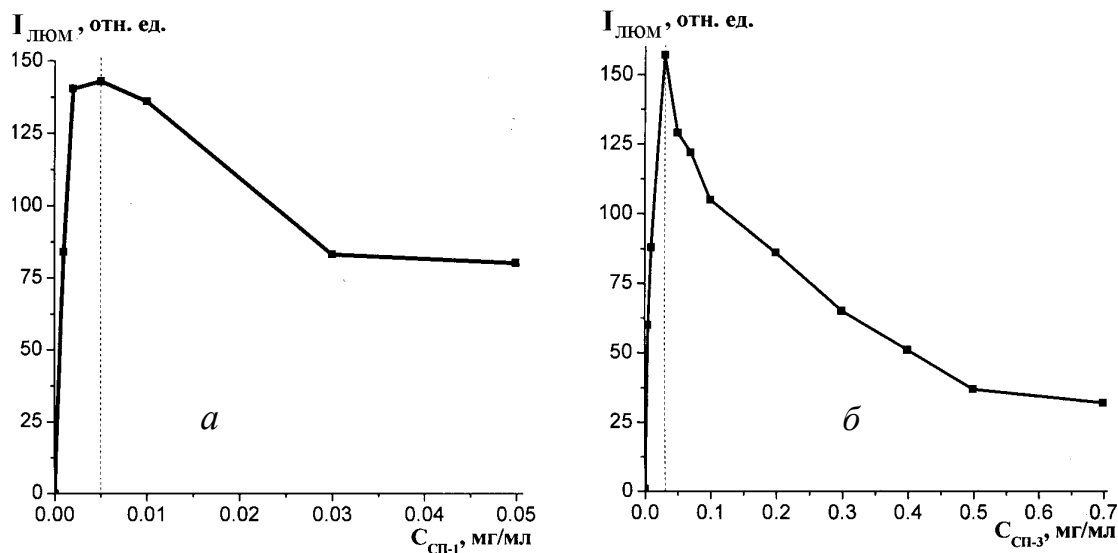


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Tb(III) с сополимерами СП-1 (а) и СП-3 (б) от концентрации сополимера в растворе. $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-6}$ (здесь и на рис. 2–4 рН 8; условия регистрации одинаковые).

натной температуре (21—23 °С). Спектры люминесценции Tb(III) регистрировали в области 470—640 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 582 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 620 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$); соединений Dy(III) — на участке спектра 450—700 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм ($^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$), 570 нм ($^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$) и 670 нм ($^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$); соединений Tm(III) — в интервале 450—550 нм ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), $\lambda_{\text{макс}} = 475$ нм [16].

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr записывали в области 400—4000 см^{-1} на спектрофотометре FT-IR-8400S Shimadzu (Япония).

Значения энергий триплетных уровней ПМГД и его сополимеров со стиролом рассчитывали на основании спектров фосфоресценции комплексов Gd(III) с ними при 77 К [16]. рН растворов контролировали с использованием рН-метра-милливольтметра рН-150МА. При выделении комплексов в твердом виде растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки марки ММЗМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поскольку наблюдаемая в комплексах с органическими соединениями люминесценция ионов Ln(III) обусловлена внутримолекулярным переносом энергии к нему от лиганда в возбужденном состоянии, энергия триплетного уровня его должна быть выше энергии излучающего уровня лантанида. Найденные высокие значения энергии

Т а б л и ц а 1

Длины волн возбуждения и фосфоресценции комплексов Gd(III) и значения энергии триплетных уровней лигандов *

Комплексы Gd(III) с лигандами	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{фосф}}$	$E_{\text{T1}}, \text{ см}^{-1}$
	нм		
ПМГД	377	438	26520
СП-1 (1:1)	321	435	31150
СП-2 (1:5)	315	431	31750
СП-3 (1:10)	315	432	31750
СП-4 (1:30)	310	425	32260

* $C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ПМГД}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{СП}} = 0.05$ мг/мл; рН 8.0; $T = 77$ К.

триплетных уровней ($E_{T1}, \text{см}^{-1}$) ПМГД и сополимеров стирола с МГД, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о возможности эффективного внутримолекулярного переноса энергии от них к ионам Tb(III), Dy(III) и Tm(III).

Оптимальным условиям образования комплексных соединений лантанидов с органическими реагентами соответствует максимальная интенсивность их люминесценции при определенном значении рН раствора. Согласно полученным данным, наиболее высокую интенсивность люминесценции ионы Tb(III), Dy(III) и Tm

Т а б л и ц а 2

Изменение интенсивности люминесценции ионов Tb(III) в соединениях с сополимерами МГД со стиролом в зависимости от их концентрации *

Соединения Tb(III) с сополимерами	$I_{\text{люм}}$, отн. ед. при $C_{\text{СП}}$, мг/мл								
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	0,5
СП-1 (1:1)	84	143	138	113	83	65	—	—	—
СП-2 (1:5)	—	85	136	145	126	102	83	—	—
СП-3 (1:10)	—	60	88	117	157	137	105	—	—
СП-4 (1:30)	—	—	30	36	47	73	118	156	129

* $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; данные приведены к одинаковым условиям регистрации.

(III) в комплексах с ПМГД и сополимерами проявляют при pH 8.

Соотношение компонентов в комплексе Tb(III) с ПМГД, найденное методом молярных отношений, Tb : ПМГД = 1:3, как и в случае соединений Ln(III) с предельными β -дикетонами [16].

Оптимальное соотношение Ln(III):сополимер находили по зависимости интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) соединений Ln—СП от концентрации сополимера в растворе. Из приведенных на рис. 1 графиков видно, что изменение $I_{\text{люм}}$ соединений Tb(III) с СП происходит по-разному в зависимости как от типа сополимера (соотношения стирол : МГД), так и его концентрации в растворе. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что с увеличением содержания МГД, вводимого в сомономерную смесь, возрастает и концентрация СП в растворе, необходимая для наблюдения максимальной $I_{\text{люм}}$ соединений Tb(III) с ними. Это может быть обусловлено тем, что при большой плотности расположения β -дикетонатных групп в цепи СП исключается возможность образования не только триселата Ln(III), но и координация его с двумя фрагментами МГД, донирующими центральному иону энергию возбуждения.

Найденные значения времени жизни люминесценции (τ , мкс) тоже снижаются в ряду Tb—ПМГД (997) $\rightarrow$ Tb—СП-1 (943) $\rightarrow$ Tb—СП-3 (870).

На рис. 2–4 приведены спектры возбуждения и люминесценции комплексов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с ПМГД и двумя его сополимерами — СП-1 и СП-3. В сравнении с Dy(III) и, тем более, Tb(III) ионы Tm(III) в комплексах с теми же лигандами проявляют значительно более слабую лю-

минесценцию. При сопоставлении для этих лантанидов значений $I_{\text{люм}}$ видно, что она возрастает в рядах:

Tb—СП-4 $\rightarrow$ Tb—СП-2 $\rightarrow$ Tb—СП-1 $\rightarrow$
 $\rightarrow$ Tb—ПМГД $\rightarrow$ Tb—СП-3;

Dy—ПМГД $\rightarrow$ Dy—СП-1 $\rightarrow$ Dy—СП-3;

Tm—СП-1 $\rightarrow$ Tm—СП-3 $\rightarrow$ Tm—ПМГД.

Отсутствие строгой последовательности изменения $I_{\text{люм}}$ для разных Ln(III) может быть

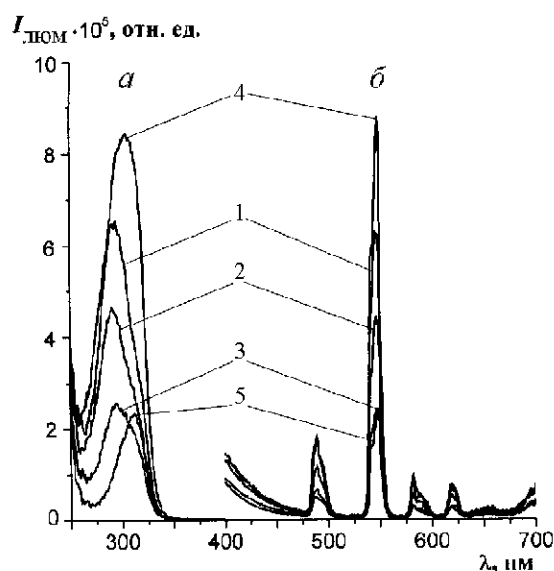


Рис. 2. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{изл}} = 547$ нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Tb—ПМГД ($\lambda_{\text{возб}} = 292$ нм) (1); Tb—СП-1 ($\lambda_{\text{возб}} = 291$ нм) (2); Tb—СП-2 ($\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм) (3); Tb—СП-3 ($\lambda_{\text{возб}} = 303$ нм) (4); Tb—СП-4 ($\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм) (5). $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6}$, $C_{\text{ПМГД}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{СП-1}} = 0.005$, $C_{\text{СП-2}} = 0.02$, $C_{\text{СП-3}} = 0.03$, $C_{\text{СП-4}} = 0.2$ мг/мл.

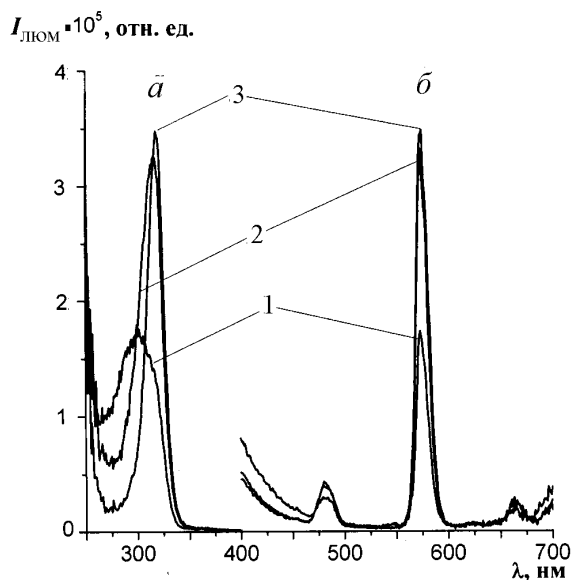


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{изл}}=574$ нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Dy—ПМГД ($\lambda_{\text{возб}}=300$ нм) (1); Dy—СП-1 ($\lambda_{\text{возб}}=316$ нм) (2); Dy—СП-3 ($\lambda_{\text{возб}}=318$ нм) (3). $C_{\text{Dy}}=1\cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ПМГД}}=1\cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{СП-1}}=0.05$, $C_{\text{СП-3}}=0.3$ мг/мл.

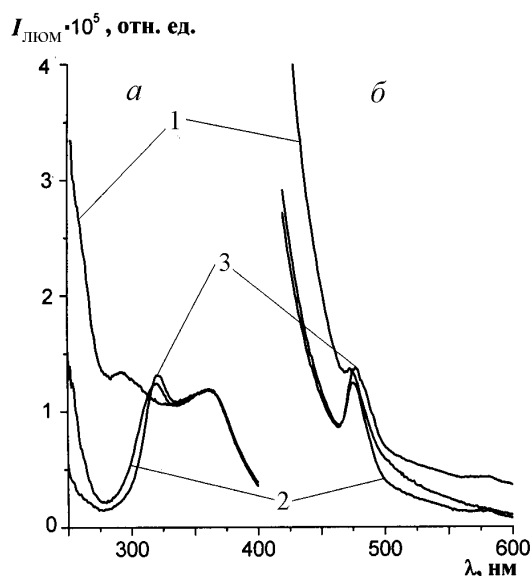


Рис. 4. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{изл}}=475$ нм) (а) и люминесценции (б) соединений: Tm—ПМГД ($\lambda_{\text{возб}}=295$ нм) (1); Tm—СП-1 ($\lambda_{\text{возб}}=319$ нм) (2); Tm—СП-3 ($\lambda_{\text{возб}}=320$ нм) (3). $C_{\text{Tm}}=1\cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ПМГД}}=1\cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{СП-1}}=0.05$, $C_{\text{СП-3}}=0.3$ мг/мл.

обусловлено как различной устойчивостью образующихся соединений, которая периодически изменяется в ряду Ln (III) [17], так и, возможно, индивидуальным возбуждением люминесценции излучением с разными длинами волн для каждого Ln(III). При этом, однако, люминесценция не только Tb(III), но и Dy (III) и Tm(III) в соединениях с СП-3 (1:10), значительно выше, чем с СП-1 (1:1).

Поскольку в состав растворов соединений Ln(III) с ПМГД и сополимерами входит вода, молекулы ее, координируясь ионами лантанидов, тушат их люминесценцию. Введение в реакционную смесь органических растворителей, вытесняющих воду из внутренней координационной сферы комплекса, приводит в большинстве случаев к увеличению интенсивности люминесценции. Было исследовано влияние ДМСО, ДМФА и МеОН в интервале концентраций 10—30—50 % об. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в 5 и более раз возрастает люминесценция Tm(III) в 50 %-м растворе ДМСО. Менее эффективно вытесняет воду ДМФА и прак-

Т а б л и ц а 3

Влияние органических растворителей (ОР) на люминесценцию ионов Tb(III), Dy(III) и Tm(III) в комплексах с ПМГД и сополимером СП-1 (1:1) *

ОР	$C_{\text{ОР}}$, % об.	$I_{\text{люм}}$, отн.ед. в присутствии ОР					
		Tb—ПМГД	Tb—СП-1	Dy—ПМГД	Dy—СП-1	Tm—ПМГД	Tm—СП-1
—	0	30	95	15	37	5	5
ДМСО	10	44/1.5	124/1.3	28/1.9	60/1.6	14/2.8	15/3.0
	30	50/1.7	118/1.2	41/2.7	79/2.1	20/4.0	23/4.6
	50	46/1.5	90/0.95	49/3.3	95/2.6	26/5.2	29/5.8
ДМФА	10	37/1.2	101/1.1	21/1.4	46/1.2	7/1.4	6/1.2
	30	41/1.4	104/1.1	28/1.9	62/1.7	8/1.6	13/2.6
	50	46/1.5	85/0.9	32/2.1	71/1.9	5/1.0	13/2.6
CH ₃ OH	10	29/1	100/1.1	17/1.1	39/1.1	4/0.8	3/0.6
	30	31/1	101/1.1	18/1.2	44/1.2	6/1.2	5/1.0
	50	30/1	90/0.9	18/1.2	48/1.3	6/1.2	9/1.8

* $C_{\text{Tb}}=1\cdot 10^{-6}$, $C_{\text{ПМГД}}=1\cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{СП-1}}=0.005$ мг/мл; $C_{\text{Dy,Tm}}=1\cdot 10^{-5}$, $C_{\text{ПМГД}}=1\cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{СП-1}}=0.05$ мг/мл.

тически не оказывает влияния МеОН, который содержит ОН-группу.

Т а б л и ц а 4

Влияние вторых лигандов (L2) на люминесценцию ионов Tb(III) в соединениях с ПМГД и сополимерами со стиролом *

L2	C _{L2} , М	I _{люм} , отн.ед. в присутствии L2				
		Tb— ПМГД	Tb— СП-1	Tb— СП-2	Tb— СП-3	Tb— СП-4
Фен	0	46	93	108	68	56
	5·10 ⁻⁷	52	97/—	113/1.1	107/1.6	59/—
	1·10 ⁻⁶	55/1.2	85	104	100	51
	2·10 ⁻⁶	43	80	88	84	45
	5·10 ⁻⁵	38	74	78	82	41
ТФФО	0	46	77	69	—	49
	5·10 ⁻⁷	53	82	72	—	54
	1·10 ⁻⁶	60/1.3	83/1.1	73/1.1	—	56/1.1
	2·10 ⁻⁶	42	76	62	—	45
	5·10 ⁻⁵	38	74	59	—	40
ТОФО	0	46	34	—	61	42
	5·10 ⁻⁷	49	49	—	64	49
	1·10 ⁻⁶	53	65	—	67	57
	2·10 ⁻⁶	59/1.5	80/2.4	—	72/1.2	65/1.5
	5·10 ⁻⁵	53	72	—	63	61

* C_{Tb} = 1·10⁻⁶, C_{ПМГД} = 1·10⁻⁵ М; C_{СП-1} = 0.005, C_{СП-2} = 0.02, C_{СП-3} = 0.03, C_{СП-4} = 0.02 мг/мл.

Кроме органических растворителей, для увеличения интенсивности люминесценции комплексов Ln(III) используют введение в них вторых лигандов, которые не только вытесняют воду из внутренней координационной сферы комплекса, но и могут быть дополнительными донорами энергии возбуждения, особенно если в структуре их имеются циклы (“фотоантенны”), как в случае 1,10-фенантролина (Фен), трифенилфосфин-оксида (ТФФО) и др. В исследовании, кроме этих соединений, был использован и триоктилфосфин-оксид (ТОФО). Вторые лиганды вводили в разных концентрациях для выяснения соотношения комплекс Tb(III) : L2 (табл. 4).

Как видно из полученных данных, к комплексам Tb(III) с ПМГД и его сополимерами ТФФО присоединяется по одной молекуле, а ТОФО — по две в связи с меньшими стерическими препятствиями для координации. Одна молекула Фен присоединяется только к комплексу Tb—ПМГД и 0.5 молекулы — к соединениям с сополимерами СП-1 — СП-4, когда 1 молекула Фен, по-види-

мому, координируется с двумя соседними ионами Tb(III). Только в случае присоединения ТОФО увеличение I_{люм} комплексов Tb(III) составляет 1.2–2.4 раза, а в остальных случаях — 1.1–1.3 раза, что ниже, чем для комплексов с предельными β-дикетонами, когда отсутствуют стерические препятствия для координации.

Комплексы Tb(III) с ПМГД и СП-3 (1:10) были выделены в твердом виде путем испарения растворителя. В их ИК-спектрах наблюдается смещение и расщепление полос. В спектре комплекса Tb—ПМГД полоса с максимумом при 1612 см⁻¹, обусловленная колебаниями –CO–CH₂–CO– (енольная форма) [18], расщепляется с появлением двух максимумов при 1658 и 1623 см⁻¹. В случае комплекса Tb(III) с СП-3 в области 1150–1020 см⁻¹ заметно возрастает поглощение дублета, соответствующего колебаниям арилалкилкетон-ов и увеличивается поглощение полос с максимумами при 871 и 625 см⁻¹, связанное с колебаниями СН-заместителей бензольного кольца. Кроме того, в спектре Tb—СП-3 в области 430–400 см⁻¹ появляется полоса, которая может быть отнесена к колебаниям Tb–О.

Авторы выражают благодарность П.Г.Доге за помощь в выполнении эксперимента.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано вініл-β-дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-діон (МГД), його гомополімер полі-5-метил-5-гексен-2,4-діон (ПМГД) та сополімери (КП) зі стиролом при різному мономерному співвідношенні стирол : МГД. Вивчено умови комплексоутворення, склад комплексів з ПМГД і оптимальні співвідношення лантанід:сopolімер, при яких спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції сполук. Досліджено вплив органічних розчинників і донорно-активних нейтральних лігандів на люмінесценцію комплексів.

SUMMARY. Vinyl-β-diketone 5-methyl-5-hexene-2,4-dione (MHD), its homo-polymer poly-5-methyl-5-hexene-2,4-dione (PMHD) and co-polymers (CP) with styrene at different monomer ratios styrene : MHD was synthesized. The complexation conditions, composition of complexes with PMHD and optimal ratios lanthanide:CP with maximal luminescence intensity have been found. The influence of solvents and donoractive ligands on complex luminescence has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliseeva S.V., Bunzly J.-C.G. // New York Chem. -2011. -35, № 9. -P. 1165—1176.

2. Hemmila I., Laitala V. // J. Fluoresc. -2005. -15, № 4. -P. 529—535.
3. Tanake S. // C.R.Chimie. -2002. -№ 5. -P. 815—824.
4. Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Журн. общ. химии. -2012. -82, № 9. -С. 1409—1411.
5. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Герасименко Г.И. // Журн. аналит. химии. -1993. -45, № 1. -С. 65—72.
6. Meshkova S.B., Topilova Z.M., Lozinsky M.O. et al. // Acta Chim. Hungar. -Models in Chem. -1992. -129, № 3—4. -P. 325—332.
7. Okamoto Y. // J. Molecul. Sci. Chem., A24. -1987. -№ 3—4. -P. 455—477.
8. Kuriki K., Koike Y., Okamoto Y. // Chem. Rev. -2002. -102. -P. 2347—2356.
9. Yan Q., Wu Y., Han K. et al. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2010. -75, № 7. -P. 992—996.
10. Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurnic S.A. et al. // J. Non-Crystal Solids. -2009. -355, № 10. -P. 1890—1892.
11. Ueba Y., Banks E., Okamoto Y. // J. Appl. Polym. Sci. -1980. -25, № 11. -P. 2007—2011.
12. Okamoto Y., Ueba Y., Dzhanibekov N.F., Banks E. // Macromolecules. -1981. -14, № 1. -P. 17—22.
13. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9—10. -С. 12—17.
14. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А. и др. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 7. -С. 754—759.
15. Teyssie Ph., Smets S. // Makromol. Chem. -1958. -26, № 3. -P. 245—251.
16. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
17. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Данилович М.М. // Докл. АН СССР. -1986. -286, № 6. -С. 1408—1412.
18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 08.07.2014

УДК 542.06+544.022.4+544.032

Г.Н.Старух, Е.И.Оранская, С.И.Левицкая

РЕКОНСТРУКЦИЯ ZnO-СОДЕРЖАЩИХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ В СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Синтезированы высокодисперсные смешанные оксиды ZnO и Al₂O₃ цитратным методом и термическим разложением слоистых двойных гидроксидов (СДГ) цинка и алюминия, полученных методом соосаждения. Изучена возможность их реконструкции в СДГ в водных суспензиях. Установлено, что при гидратировании оксидных систем, синтезированных цитратным методом, происходит частичное преобразование смешанных оксидов в кристаллическую фазу СДГ. В случае оксидов, полученных при термообработке СДГ цинка и алюминия, достигается практически полное восстановление структуры СДГ. Определено влияние ультразвуковой обработки, времени перемешивания и присутствия в оксидных системах оксида магния на процесс гидратирования смешанных оксидов ZnO и Al₂O₃. Исследованы кристаллическая структура, морфология и текстурные свойства смешанных оксидов и продуктов их гидратирования, а также их способность к поглощению света в УФ-диапазоне.

ВВЕДЕНИЕ. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), известные как глины и гидроталькитные материалы, предоставляют интересную возможность для развития новых гибридных композитов с заданными свойствами благодаря их уникальной структуре, образованной упорядоченными нанослоями. Несмотря на то, что эти двумерные наноматериалы уже применяются в промышленности в качестве стабилизаторов, противопожарных и поглощающих УФ-излучение добавок в полимерных изделиях, исследования СДГ и их разработка продолжают [1, 2]. Общая формула СДГ — $[Me_m^{2+}Me_n^{3+}(\text{OH})_{2(m+n)}]^{m+}[A^{x-}]_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Поверхность СДГ обладает положительным зарядом вследствие изоморфного замещения катионов Me^{2+} на катионы Me^{3+} в решетке брусита, структурной составляющей гидроксидного слоя. Положительный заряд компенсируют анионы (А), которые располагаются в межслоевом пространстве СДГ. Широкий выбор катионов и анионов позволяет подобрать такую матрицу, которая удовлетворяла бы комплексу требований к химии поверхности, сорбционным, каталитическим и фотохимическим свойствам материала.

Структура СДГ разрушается при 200–450 °С вследствие процессов дегидратирования, дегидроксилирования и декарбонирования. Полученные смешанные оксиды способны восстановить слоистую структуру при контакте с водным раствором аниона, что объясняется так называемым “эффектом памяти” [3]. Реконструкция сме-

шанных оксидов в СДГ часто используется для введения большого разнообразия органических анионов в межслоевое пространство СДГ. Эти органо-неорганические нанокompозиты имеют широкое практическое применение в фармакологии, фито-фармакологии и косметологии [4].

Традиционным считается получение СДГ соосаждением гидроксидов металлов [5]. В литературе также можно найти модификации этого метода для получения СДГ — мочевиный, разложения-рекристаллизации, микроволнового облучения, золь-гель [6]. Перечисленные методы длительны во времени и требуют большого количества воды и растворителя. Выгодной альтернативой для синтеза СДГ является метод сжигания, так как сохраняет время и не нуждается в использовании воды для промывания. Он основан на инициируемом нагреванием разложении некоторых органических восстановителей (мочевина, глицин, винная кислота и др.).

Метод, в котором в качестве восстановителя используется лимонная кислота, называется цитратным или методом Печчини. Цитратный метод синтеза позволяет получать высокодисперсные смеси оксидов металлов, что является следствием процессов комплексообразования и промежуточного формирования полимерного геля. Было показано, что смешанные оксиды MgO и Al₂O₃, синтезированные цитратным методом, полностью трансформируются в СДГ магния и алюминия при гидратировании [7]. О получении же СДГ цинка и алюминия из смешанных окси-

дов, синтезированных методом сжигания, в литературе не сообщалось.

СДГ Zn и Al находят широкое применение в качестве катализаторов и их предшественников [8], сорбентов [9], наноконтейнеров для лекарственных [10], косметологических [4], антикоррозионных компонентов [11]. Присутствие фотоактивного оксида цинка расширяет спектр применения СДГ и композитов на их основе, в частности как фотокатализаторов [12], УФ-фильтров [13], анодного материала для сенсibilизированных красителями солнечных ячеек [14].

В данной работе представлены результаты исследования возможности реконструкции двух- и трехкомпонентных ZnO-содержащих смешанных оксидов, синтезированных цитратным методом и разложением СДГ в соответствующие СДГ при гидратировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Смешанные оксиды получали цитратным методом согласно работе [15]. Нитраты металлов (гидраты) смешивали с лимонной кислотой ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) и небольшим количеством H_2O при мольном соотношении $(Me^{2+} + Me^{3+}) : C_6H_8O_7 \cdot H_2O : H_2O = 1:2.05:1.2$. Смесь нагревали при перемешивании до получения пенообразной полимерной массы. Термообработку проводили при 200–250 °С — 2 ч, 300–400 — 1 ч, 400–600 °С — 2 ч. Синтезированные смешанные оксиды Zn и Al с соотношением $Me^{2+} : Me^{3+} = 3:1$ обозначаются как $ZnAl_{31}$, а с соотношением 2:1 — как $ZnAl_{21}$. Для системы, состоявшей из трех оксидов, соотношение $Me^{2+} : Me^{3+}$ равнялось 3:1 при одинаковом мольном соотношении Zn и Mg. Образец был обозначен как $ZnMgAl_{31}$.

Гидратирование образцов с использованием ультразвуковой (УЗ) обработки проводили следующим образом. 5 г образцов смешанных оксидов заливали 30–50 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной 10 мин для удаления CO_2 . Суспензии поддавались воздействию ультразвука на протяжении 30 мин. Твердую фазу отфильтровывали и сушили при 100 °С на воздухе. Образцы обозначались как $ZnAl_{31}/H_2O/УЗ$, $ZnAl_{21}/H_2O/УЗ$, $ZnMgAl_{31}/H_2O/УЗ$, $MgAl_{31}/H_2O/УЗ$.

Образцы при перемешивании гидратировали так. 5 г образцов смешанных оксидов заливали 30–50 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной 10 мин для удаления CO_2 . Суспензии интенсивно перемешивали на протя-

жении 3 и 24 ч, после чего твердую фазу отфильтровывали и сушили при 100 °С на воздухе. Образцы обозначались как $ZnAl_{31}/H_2O/3$, $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$, $ZnAl_{21}/H_2O/3$, $ZnAl_{21}/H_2O/24$.

Метод соосаждения проводили согласно процедуре, описанной в работе [16]. Готовили два раствора: 1 — водный раствор $Zn(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ при соотношении Zn : Al = 2:1 и общей концентрации ионов металлов 0.8 М объемом 1 л; 2 — водный раствор Na_2CO_3 (0.5 моль) и NaOH (1.5 моль) объемом 1 л. Растворы 1 и 2 медленно приливали в реактор объемом 3 л, обустроенный водяной баней, постоянно перемешивая при комнатной температуре. После полного осаждения проверяли pH раствора над осадком (pH 10), нагревали баню до 85 °С при постоянном перемешивании и выдерживали реакционную смесь 6 ч. После охлаждения осадок отфильтровали, промыли и высушили при 120 °С. Образец обозначили как $ZnAl_{21}СДГ$. Часть осадка была прокалена при 250, 450 и 600 °С на протяжении 1 ч.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Межплоскостные расстояния определяли по уравнению Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d \sin\theta$, где n — порядок отражения, целое число; λ — длина волны рентгеновского излучения; d — межплоскостное расстояние; θ — угол дифракции. Параметры кристаллической решетки ZnO (вюрцита) a и c определяли по формулам: $a = (1/3)^{1/2} \lambda / \sin\theta$ и $c = \lambda / \sin\theta$ для линий (100) и (002) соответственно. Средний размер кристаллитов оценивали по уширению дифракционной линии (100) с использованием уравнения Шерера: $D = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$, где D — размер кристаллитов; λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции; β — уширение линии в радианах.

Ультразвуковую обработку образцов проводили с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А (рабочая частота генератора и излучателя — $22 + 1.65 \text{ кГц}$). Электронно-микроскопические снимки сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35.

Текстурные параметры образцов (удельная поверхность и пористость) определяли стандартными методами из изотерм низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, которые получали с помощью прибора Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Ana-

lyzer. Все образцы дегазировали при 140 °С на протяжении 20 ч. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ в диапазоне относительного давления 0.05–1.00.

Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer) с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Стандартным образцом сравнения был MgO. Спектры поглощения получали из соответствующих спектров отражения, используя функцию Кубелки–Мунка.

Энергию запрещенной зоны нанокристаллов ZnO определяли по спектрам поглощения, применяя уравнение Урбаха, которое описывает соотношение между краем полосы поглощения и поглощением: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$, где α — поглощение; $h\nu$ — энергия фотона, эВ; h — постоянная Планка; ν — частота света; A — параметр, характерный для данного перехода; E_g — энергия запрещенной зоны; m — параметр, зависящий от типа перехода в полупроводнике ($m=1/2$ для полупроводников с прямыми переходами, $m=2$ для полупроводников с непрямыми переходами, каким и является ZnO). С этой целью строили график в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, выявляли на нем участок, где экспериментальные точки удовлетворяют линейной зависимости, которую экстраполировали до пересечения ее с осью абсцисс. Точка пересечения определяла ширину запрещенной зоны E_g , выраженную в эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Дифрактограммы смешанных оксидов, полученных цитратным методом, представлены на рис. 1, а. Видно, что в Zn-содержащих смешанных оксидах присутствует кристаллическая фаза, идентифицированная как оксид цинка — вюрцит (кривые 1–3). Параметры его гексагональной решетки a и c , отношение $u = c/a$, средний размер кристаллитов ZnO в направлении (110) приведены в табл. 1. Значения параметров a и c для этих образцов находятся в хорошем соответствии с данными картотеки JCPDS для ZnO, а рассчитанное отношение $c/a = 1.60$ согласуется со значением $c/a = 1.63$, характерным для плотноупакованных гексагональных структур.

В составе ZnMgAl_{31} — тройного смешанного оксида — не обнаруживается кристаллический MgO, как в случае смешанного оксида MgAl_{31}

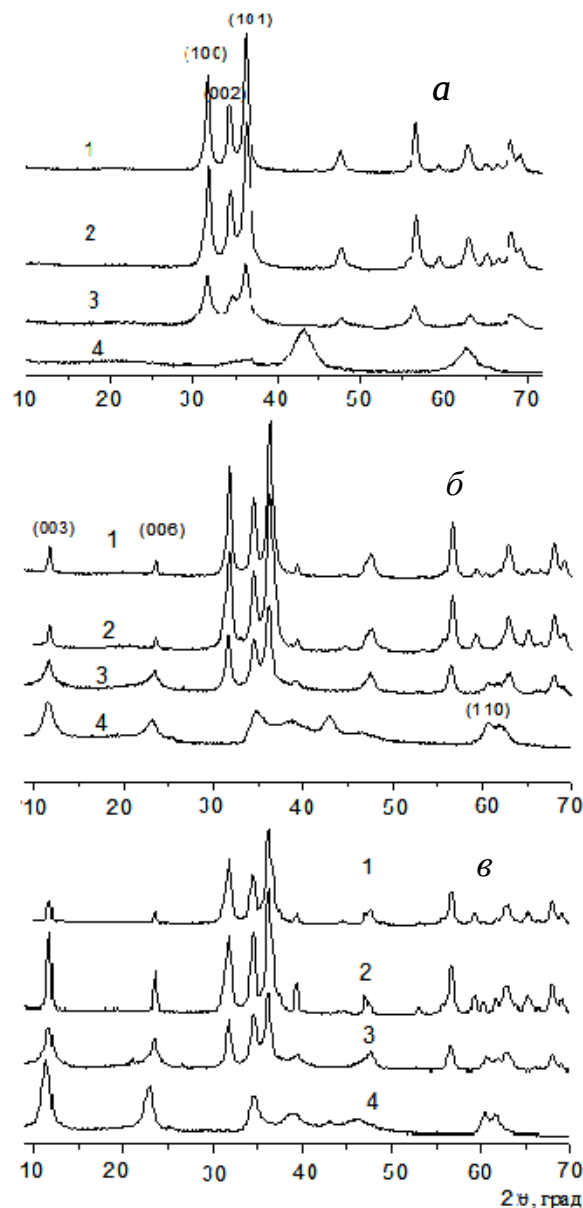


Рис. 1. Дифрактограммы: ZnAl_{31} (1), ZnAl_{21} (2), ZnMgAl_{31} (3), MgAl_{31} (4) (а); $\text{ZnAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/\text{Y}_3$ (1), $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/\text{Y}_3$ (2), $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/\text{Y}_3$ (3), $\text{MgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/\text{Y}_3$ (4) (б); $\text{MgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ (1), $\text{ZnAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ (2), $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/3$ (3), $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ (4), $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/24$ (5), $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/24$ (6) (в).

(кривая 4). В работах [17, 18] было установлено, что в двойных системах $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ вюрцит образуется при содержании Mg до 30 %, MgO — при содержании Mg более 50 %, при промежуточных содержаниях Mg образуются обе фазы. Образование одной кристаллической фазы на

Т а б л и ц а 1

Параметры кристаллической решетки ZnO

Образец	<i>a</i> (3.253)	<i>c</i> (5.215)	<i>u</i> = <i>c/a</i>	<i>d</i> ₍₁₀₀₎ , нм
	Å			
ZnAl ₃₁	3.267	5.222	1.60	16.3
ZnMgAl ₃₁	3.255	5.180	1.59	8.5
ZnAl ₂₁	3.245	5.204	1.60	13.5
ZnAl ₃₁ /H ₂ O/УЗ	3.232	5.207	1.61	17.6
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/УЗ	3.255	5.197	1.60	13.7
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/УЗ	3.245	5.204	1.60	10.3
ZnAl ₃₁ /H ₂ O/3	3.235	5.205	1.61	16.9
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/3	3.235	5.191	1.60	13.3
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/24	3.238	5.175	1.60	14.0
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/3	3.234	5.198	1.61	11.4
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/24	3.235	5.185	1.60	9.0
ZnAl ₂₁ (1 ч при 600 °С)	3.193	—	—	4.3
ZnAl ₂₁ (2 ч при 600 °С)	3.233	5.212	1.61	9.8
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/24	3.243	5.169	1.59	8.3
ZnAl ₇ /H ₂ O/24	3.233	5.202	1.61	7.9

П р и м е ч а н и я. Метод синтеза для первых 10 образцов — цитратный, для последних четырех — соосаждения; *d*₍₁₀₀₎ — размер кристаллитов вдоль дифракционной линии (100); для *a* и *c* в скобках приведены стандартные значения.

базе ZnO или MgO, по-видимому, обусловлено замещением ионов цинка ионами магния и, наоборот, в системах с меньшим и большим содержанием магния соответственно, вследствие близости размеров их ионных радиусов — 0.57 Å для Mg²⁺ и 0.60 Å для Zn²⁺. В образце ZnMgAl₃₁ весовое содержание Mg составляет 27 % по отношению к Zn, что, таким образом, соответствует образованию одной кристаллической фазы на базе вюрцита. При замещении ионов цинка ионами магния с меньшим ионным радиусом в двухкомпонентной системе Zn_xMg_{1-x}O наблюдали смещение дифракционного пика (002) ZnO в сторону больших углов и уменьшение параметра решетки *c* [19]. Для трехкомпонентных смешанных оксидов ZnMgAl₃₁ дифракционный пик (002) находится при 2θ 34.51°, в то время как для ZnAl₃₁ — при 34.30° (рис. 1,а), то есть происходит замещение ионов Zn²⁺ на Mg²⁺. Следовательно, присутствие оксида алюминия не влияет на фазовые превращения в системе Zn_xMg_{1-x}O.

На дифрактограммах смешанных оксидов отсутствуют пики, относящиеся к кристаллическому оксиду алюминия, что, по-видимому, связано с используемым нами температурным режимом обработки образцов, в отличие от данных [20] об образовании низкотемпературных модификаций Al₂O₃, получаемых прокаливанием при 500–700 °С.

В работе [15] было показано, что восстановления структуры СДГ Mg и Al можно достичь действием ультразвука на суспензии смешанных оксидов. Таким способом было проведено гидратирование смешанных оксидов ZnO и Al₂O₃, полученных цитратным методом. В отличие от смешанного оксида MgAl₃₁, полностью восстанавливающегося при гидратировании до СДГ с характерными для СДГ дифракционными пиками (рис. 1,б, кривая 4), гидратирование ZnO-содержащих смешанных оксидов с использованием УЗ-обработки приводит к частичному восстановлению структуры СДГ с сохранением фазы ZnO (рис. 1,б, кривые 1–3).

Следует также отметить выявленную зависимость среднего размера кристаллитов ZnO в смешанных Zn-содержащих оксидах и их гидратированных формах от содержания Zn в смешанных оксидах. Наибольшему содержанию Zn соответствуют большие размеры кристаллитов ZnO, которые варьируются от 4 до 17 нм (табл. 1).

Гидратирование смешанных оксидов при перемешивании их водных суспензий в течение 3 и 24 ч привело к следующим превращениям. MgAl₃₁ при перемешивании в течение 3 ч преобразуется в СДГ с большей кристаллическостью, чем в случае УЗ-обработки образца (рис. 1,в, кривая 1). Гидратирование ZnO-содержащих оксидов в тех же условиях приводит к частичному преобразованию оксидов в структуру СДГ (рис. 1,в, кривые 2–4). Присутствие Mg и увеличение времени перемешивания водной суспензии двойного смешанного оксида ZnAl₂₁ до 24 ч вызывает формирование большего количества фазы СДГ при сохранении фазы ZnO.

Для сравнения были синтезированы СДГ цинка и алюминия с использованием традиционного метода соосаждения. Дифракционные данные свидетельствуют о формировании ими карбонатной формы и высокой степени кристалличности образцов (рис. 2, кривая 1). По сравнению с Mg-содержащими Zn-содержащие СДГ обладают значительно меньшей термостабиль-

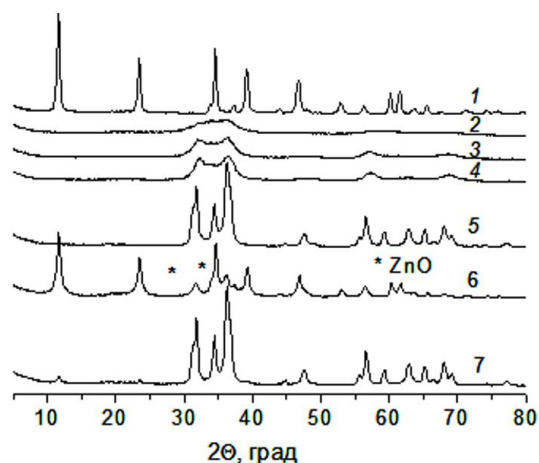


Рис. 2. Дифрактограммы СДГ Zn и Al, полученного методом соосаждения (1); прокаленного при 250 (2), 450 (3), 600 °С на протяжении 1 ч (4) и гидратированного (6); при 600 °С в течение 2 ч (5) и гидратированного (7).

ностью. Так, уже при 250 °С структура СДГ полностью разрушается для Zn–Al СДГ (рис. 2, кривая 2), в то время как слоистая структура гидроксидов Mg и Al разрушается при 450 °С [15]. С повышением температуры прокалывания до 600 °С образуется дефектная структура вюрцита ZnO (кривые 3,4). Гидратирование образца, прокаленного при 600 °С на протяжении 1 ч, приводит к восстановлению структуры СДГ с незначительным содержанием ZnO (кривая 6). При увеличении времени прокалывания Zn–Al СДГ до 2 ч при 600 °С образуется кристаллическая фаза ZnO (кривая 5), гидратирование которой приводило к образованию незначительного количества СДГ (кривая 7).

Следовательно, степень преобразования оксидов Zn и Al при гидратировании зависит от их температурной обработки, что обуславливает степень их кристалличности. Используя цитратный метод синтеза, при котором проводилась двухчасовая обработка полимерного геля при 600 °С, можно получить смешанные оксиды цинка и алюминия с кристаллической структурой вюрцита, которые частично поддаются преобразованию в СДГ при гидратировании. Варьируя продолжительность температурной обработки СДГ Zn и Al, синтезированных методом соосаждения, можно получать смешанные оксиды цинка и алюминия с разной степенью преобразования в СДГ при гидратировании.

По данным дифрактограмм были рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки кристалла СДГ a и c (табл. 2). Параметр элементарной гексагональной ячейки a характеризует среднее расстояние между двумя ионами металлов в слое брусита, $a = 2d_{110}$ (d_{110} — расстояние между плоскостями вдоль оси (110) атомной решетки, определенное по уравнению Вульфа–Брэгга). Параметр a использовался для анализа изоморфного замещения Mg^{2+} на Zn^{2+} или Al^{3+} в трехкомпонентных СДГ [22, 23]. Для Mg-содержащих двух- и трехкомпонентных СДГ $a = 0.305$ нм, в то время как для ZnAl СДГ $a = 0.306$ нм (табл. 2). Следовательно, в образовании СДГ при гидратировании $ZnMgAl_{31}$ принимают участие как Zn^{2+} , так и Mg^{2+} . Увеличение a наблюдали при частичном замещении Mg^{2+} в СДГ Mg и Al на Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} [23]. Параметр c позволяет характеризовать кулоновское взаимодействие между слоями брусита и анионами межслоистого пространства. Значение c для исследуемых образцов соответствует присутствию карбонат-ионов в анионном слое (табл. 2) [23].

Морфология смешанных оксидов до и после гидратирования была изучена с помощью ми-

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры СДГ (нм)

Образец	$a = 2d_{110}$	$c = 3d_{003}$	d_{003}	l
ZnAl ₃₁ /H ₂ O/УЗ	—	2.266	0.756	0.276
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/УЗ	—	2.266	0.756	0.276
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/УЗ	0.305	2.292	0.764	0.284
MgAl ₃₁ /H ₂ O/УЗ	0.305	2.167	0.767	0.287
ZnAl ₃₁ /H ₂ O/3	0.306	2.259	0.753	0.273
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/3	—	2.262	0.754	0.274
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/24	0.306	2.283	0.761	0.281
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/3	0.305	2.278	0.759	0.279
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/24	0.305	2.274	0.758	0.278
MgAl ₃₁ /H ₂ O/3	0.305	2.346	0.782	0.302
MgAl ₃₁ СДГ	0.305	2.335	0.778	0.298
ZnAl ₂₁ СДГ	0.307	2.250	0.750	0.270
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/24	0.306	2.266	0.756	0.276

П р и м е ч а н и я. Расстояние между слоями $l = d_{003} - 0.48, 0.48$ нм — толщина слоя брусита [21]; метод синтеза для первых 10 образцов — цитратный, для последних трех — соосаждения.

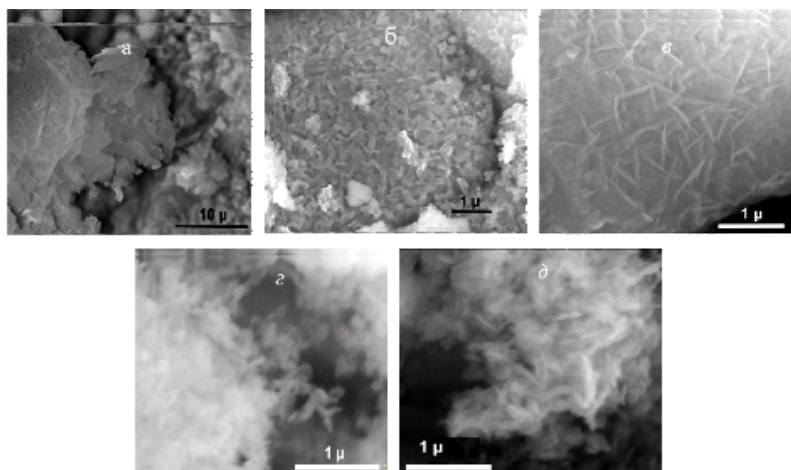


Рис. 3. Микрофотографии образцов ZnAl_{21} (а); $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/3$ (б); $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ (в); $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$ (г); $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$, прокаленного при 600 °С и гидратированного при перемешивании на протяжении 24 ч (д).

крофотографий (рис. 3). Микроснимок образца $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/3$ иллюстрирует присутствие пластинок размером 0.5—0.7 и толщиной около 0.3—0.2 мкм, чего не наблюдалось для ZnAl_{21} (рис. 3, а, б) и что характерно для СДГ. Поскольку, согласно рентгеноструктурному анализу, данный образец содержит незначительное количество фазы СДГ, то, возможно, часть оксидов пребывает в аморфном состоянии, предшествующем СДГ. Размер пластинок $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ такой же, как и $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/3$, но толщина их меньше — около 0.03 мкм (рис. 3, в). Микрофотография образца $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$, синтезированного методом соосаждения, иллюстрирует присутствие пластинок размером 0.3—0.4 мкм и толщиной около 0.04 мкм (рис. 3, г). Подобной морфологией обладает образец, полученный при гидратировании прокаленного при 600 °С $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$ (рис. 3, д).

Удельная поверхность и размер пор смешанных оксидов были определены по методу низкотемпературной адсорбции азота на поверхности и в порах твердого тела при температуре кипения жидкого азота. Полученные изотермы адсорбции/десорб-

ции азота исследованных образцов по форме относятся к IV типу согласно классификации IUPAC (рис. 4). Гистерезис, возникающий вследствие капиллярной конденсации и обусловленный различиями в конденсации адсорбтива и его испарении, свидетельствует о мезопористой структуре материала. Для смешанных оксидов, синтезированных цитратным методом, и продуктов их гидратирования (рис. 4, а, кривые 1, 2, 4, 5) петля адсорбционного гистерезиса относится к типу НЗ, который характерен для щелевидных пор [24]. Поры же образца $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$, синтезированного методом соосаждения, имеют цилиндрическую форму, о чем свидетельствует петля гистерезиса

Н1 типа (рис. 4, а, кривая 3).

Смешанные оксиды ZnAl_{21} и ZnMgAl_{31} , полученные цитратным методом, обладают приблизительно одинаковой удельной поверхностью (табл. 3). Присутствие Mg не приводит к ее увеличению. Mg–Al смешанные оксиды, синтезированные тем же методом, обладали удельной поверхностью 220 м²/г [15]. Образец, полученный в результате гидратирования смешанных оксидов ZnMgAl_{31} , имеет меньшую удельную поверх-

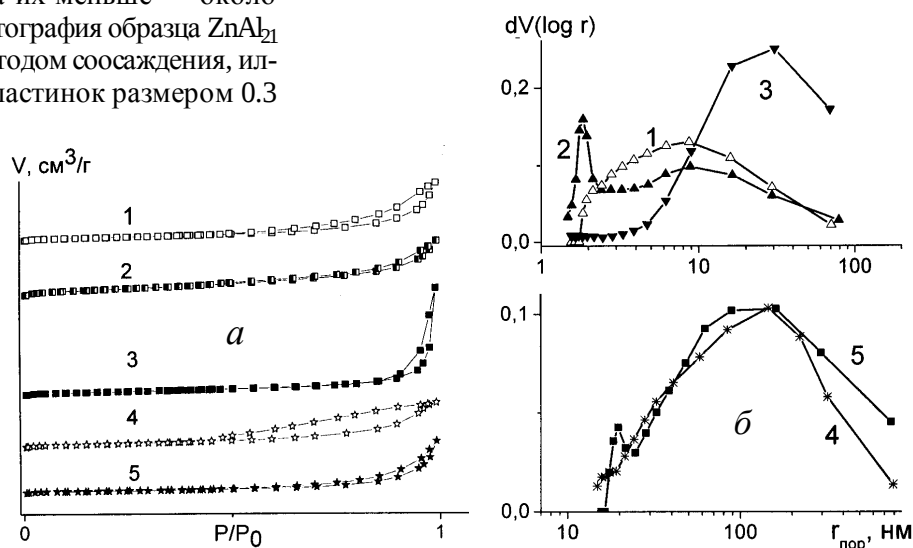


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам по методу БДХ (б) для ZnAl_{21} (1), $\text{ZnAl}_{21}/\text{H}_2\text{O}/24$, (2), $\text{ZnAl}_{21}\text{CДГ}$ (3), ZnMgAl_{31} (4), $\text{ZnMgAl}_{31}/\text{H}_2\text{O}/3$ (5).

Т а б л и ц а 3

Текстурные характеристики смешанных оксидов и СДГ

Образец	S , м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{пор}}$	$r_{\text{ср}}$
			нм	
ZnAl ₂₁	28.9	0.14	2.8	9.7
ZnAl ₂₁ /H ₂ O/24	62.7	0.14	1.9	4.5
ZnAl ₂₁ СДГ	31.1	0.26	16.3	16.7
ZnMgAl ₃₁	27.0	0.11	2.0	8.1
ZnMgAl ₃₁ /H ₂ O/3	18.3	0.12	2.0	13.6

П р и м е ч а н и я. S — удельная поверхность; $V_{\text{пор}}$ — общий объем пор при $P/P_0 = 0.99$ (N₂); $r_{\text{пор}}$ — радиус пор, БДХ десорбция N₂; $r_{\text{ср}}$ — средний радиус пор.

ность, чем исходные оксиды. Уменьшение поверхности ZnMgAl₃₁/H₂O/3 обусловлено образованием фазы СДГ Mg, Zn и Al, в межплоскостное пространство которых встраиваются карбонат-ионы. Во время высушивания образца происходит интенсивное поглощение из воздуха CO₂ гидроксидом магния СДГ. Это приводит к сращиванию кристаллов. Уменьшение удельной поверхности СДГ Mg и Al, полученных при гидратировании смешанных оксидов, наблюдали в работах [15, 24]. Гидратирование же ZnAl₂ при перемешивании в течение 24 ч привело к увеличению удельной поверхности в два раза. Следует отметить, что поскольку СДГ Zn и Al менее активны в поглощении CO₂ [26], то хоть процедура высушивания и происходила на воздухе, это не привело к уменьшению удельной поверхности.

Исследование распределения пор по размерам проводилось при помощи анализа изотерм адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Для смешанных оксидов, полученных цитратным методом, наблюдается широкое распределение пор по размерам. Для ZnAl₂₁ диапазон радиуса пор составляет 2–70 нм с максимумом около 9 нм (рис. 4, б, кривая 1), а для ZnMgAl₃₁ — 2–80 нм с максимумом около 14 нм (рис. 4, б, кривая 4). Для гидратированных образцов наблюдаются два типа пор — с узким распределением радиуса пор около 2 нм и с широким распределением, которое отмечалось у смешанных оксидов до гидратирования (рис. 4, б, кривые 2, 5). Следовательно, образование фазы СДГ при гидратировании оксидов со-

провождается формированием вторичной пористой структуры.

Удельная поверхность образца ZnAl₂₁СДГ, синтезированного методом соосаждения, существенно отличается от удельной поверхности смешанных оксидов ZnAl₂₁, полученных цитратным методом. Но общий объем пор и радиус пор ZnAl₂₁СДГ значительно превышают соответствующие характеристики исследуемых в работе образцов (табл. 3).

ZnO-содержащие композиты широко применяются в фотокатализе, для создания УФ-фильтров, фотолюминесцентных датчиков. Поэтому представляло интерес исследование поглощения в УФ-диапазоне ZnO-содержащих образцов.

На рис. 5, а представлены спектры диффузного отражения СДГ Zn и Al, синтезированных методом соосаждения и прокаленных при разной температуре. Так как Al₂O₃ обладает широкой запрещенной зоной (5.55 эВ), то поглощение в УФ-диапазоне образцов обусловлено присутствием ZnO со структурой вюрцит, ширина запрещенной зоны которого составляет 3.37 эВ при комнатной температуре [27]. Поскольку образец ZnAl₂₁СДГ не содержит ZnO, то поглощение в УФ-диапазоне отсутствует (рис. 5, а, спектр 1). При обработке ZnAl₂₁СДГ при 250 °С происходит образование кристаллов ZnO структуры вюрцит, что и приводит к поглощению света образцом, край полосы которого находится в области 320 нм (рис. 5, а, спектр 2). С увеличением температуры обработки край полосы поглощения сдвигается в длинноволновую область (рис. 5, а, спектры 3, 4), что обусловлено увеличением роста кристаллов ZnO. Для образца, прокаленного при 600 °С, содержащего частицы ZnO размером 3–4 нм, край полосы поглощения находится в области 350 нм, что отвечает ширине запрещенной зоны 3.70 эВ. Как было показано выше, гидратирование смешанных оксидов при перемешивании приводит к увеличению размера частиц ZnO до 16 нм (табл. 1). В результате этого край полосы поглощения сдвигается до 377 нм, а ширина запрещенной зоны соответственно уменьшается до 3.35 эВ (рис. 5, а, спектр 5). Следовательно, рост наночастиц ZnO в смешанных оксидах, полученных из СДГ Zn и Al, обусловлен не только термической обработкой, но и механическим перемешиванием в присутствии избытка воды при гидратировании.

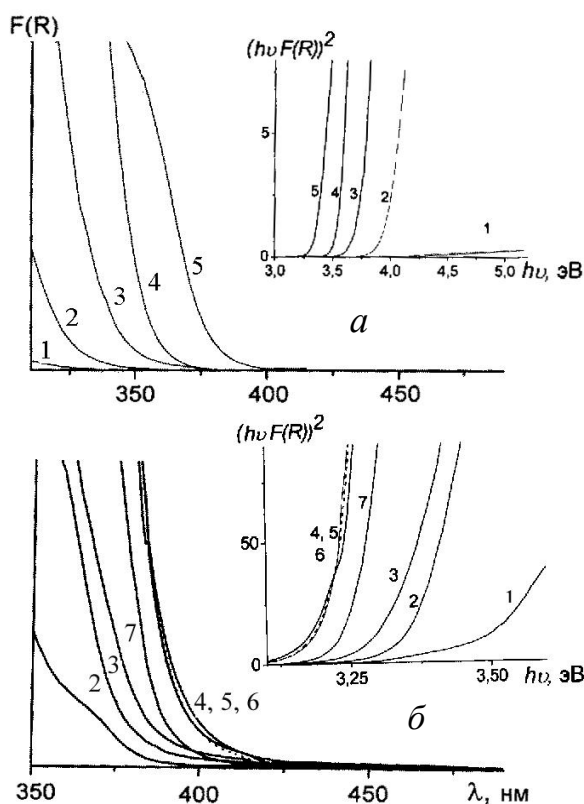


Рис. 5. Спектры диффузного отражения: ZnAl СДГ, полученного методом соосаждения (1) и прокаленного при 250 (2), 450 (3), 600 °С (4); прокаленного при 600 °С и гидратированного при перемешивании (5) (а); ZnMgAl₃₁ (1), ZnMgAl₃₁/H₂O (2), ZnMgAl₃₁/H₂O/УЗД (3), ZnAl₂₁ (4), ZnAl₂₁/H₂O/3 (5), ZnAl₂₁/H₂O/УЗД (6), ZnAl₂₁/H₂O/24 (7) (б). На вставке — энергия запрещенной зоны, рассчитанная по соответствующим спектрам диффузного отражения.

Исследовано также поглощение света в УФ-диапазоне смешанными оксидами, синтезированными цитратным методом. Так, для ZnMgAl₃₁, содержащего 60.7 % вес. ZnO, край полосы поглощения наблюдается при 367 нм, что отвечает ширине запрещенной зоны 3.51 эВ (рис. 5, б, спектр 1). Для смешанных оксидов ZnAl₂₁ и ZnAl₃₁, содержащих 76.2 и 82.7 % вес. ZnO, край полосы поглощения находится при 390 нм, что отвечает ширине запрещенной зоне 3.25 эВ (спектр 4). После гидратирования ZnMgAl₃₁ при перемешивании край полосы поглощения смещается в длинноволновую область до 376 нм, а ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.30 эВ (спектр 2). Применение ультразвукового облучения при ги-

дратировании ZnMgAl₃₁ приводит к большему смещению края полосы поглощения ZnO в длинноволновую область до 385 нм, ширина запрещенной зоны же уменьшается до 3.25 эВ (рис. 5, б, спектр 3). Следует отметить, что смещение края полосы поглощения ZnO, содержащегося в ZnMgAl₃₁/H₂O и ZnMgAl₃₁/H₂O/УЗ, обусловлено не только ростом кристаллов, но и тем, что изменяется состав кристаллов фазы вюрцит. В отличие от исходных оксидов ZnMgAl₃₁ в гидратированных образцах фазу вюрцита формируют ионы Zn²⁺, ионы Mg²⁺ образуют фазу СДГ, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Гидратирование образцов ZnAl₂₁ и ZnAl₃₁, как с использованием ультразвука, так и при перемешивании на протяжении 3 ч, не приводит к изменению ширины запрещенной зоны ZnO (рис. 5, б, спектр 6). Поскольку спектры диффузного отражения ZnAl₂₁ и ZnAl₃₁ идентичны, на рисунке представлены данные для ZnAl₂₁. При гидратировании же ZnAl₂₁ на протяжении 24 ч при перемешивании ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.26 эВ (рис. 5, б, спектр 7). Это обусловлено уменьшением содержания ZnO вследствие образования СДГ Zn и Al.

ВЫВОДЫ. Показано, что метод синтеза смешанных оксидов Zn и Al обуславливает степень их преобразования в СДГ при гидратировании. Частичное преобразование смешанных оксидов цинка и алюминия, синтезированных цитратным методом, в фазу СДГ Zn и Al достигается при перемешивании их водных суспензий на протяжении 24 ч. В то же время оксиды, полученные при прокаливании СДГ Zn и Al, восстанавливают структуру СДГ при гидратировании, хотя и содержат незначительное количество ZnO со структурой вюрцит.

Установлено, что тройные смешанные оксиды MgZnAlO, полученные цитратным методом, содержат кристаллическую фазу ZnO вюрцит, которая формируется из ионов Zn²⁺ и Mg²⁺. Гидратирование этих смешанных оксидов приводит к образованию композита, содержащего фазу ZnO вюрцит и фазу СДГ, которую образуют гидроксиды Mg, Zn и Al.

Полученные в данной работе ZnO-содержащие композиты поглощают свет в УФ-диапазоне, что может быть использовано для создания УФ-фильтров. Ширина запрещенной зоны ZnO-

содержащих композитов варьировалась в пределах 3.25—3.70 эВ в зависимости от метода синтеза, температуры прокаливания, состава композитов и условий проведения гидратирования.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано високодисперсні змішані оксиди Zn та Al цитратним методом та термічним розкладом їх шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), одержаних методом співосадження. Досліджено можливість їх реконструкції в ШПГ у водних суспензіях. Встановлено, що при гідратуванні оксидних систем, отриманих цитратним методом, відбувається часткове перетворення змішаних оксидів у кристалічну фазу ШПГ. У випадку оксидів, одержаних при термообробці ШПГ Zn та Al, досягається практично повне відновлення структури ШПГ. Визначено вплив ультразвукової обробки, часу перемішування та присутності в оксидних системах оксиду магнію на процес гідратування змішаних оксидів Zn та Al. Вивчено кристалічну структуру, морфологію і текстурні властивості змішаних оксидів і продуктів їх гідратування, а також їх здатність до поглинання світла в УФ-діапазоні.

SUMMARY. The highly dispersed Zn–Al mixed oxides have been synthesized by citrate method and by thermal decomposition of Zn–Al layered double hydroxides (LDH) prepared by coprecipitation method. The possibility of its reconstruction in LDH in aqueous suspensions has been studied. There was established that the hydration of oxide systems synthesized by citrate method had caused partial conversion of mixed oxides to the crystalline phase of LDH. In the case of oxides obtained by thermal treatment of Zn–Al LDH, the almost complete regeneration of LDH structure has achieved. The effect of ultrasonic treatment, stirring time and the presence of magnesium oxide in oxide systems on hydration process of Zn–Al mixed oxides has been studied. The crystal structure, morphology, textural properties and ability to absorb light in the ultraviolet range of the mixed oxides and products of their hydration have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Costantino U., Leroux F., Nocchetti M., Mousty C. Handbook of Clay Science. -Hardbound: Elsevier, 2013.
2. Oh J., Biswick T., Choy J. // J. Materials. Chem. -2009. -19, № 19. -P. 2553—2563.
3. Das J., Patra B. S., Baliarsing N., Parida K. // J. Col-

- loid Interface Sci. -2007. -316, № 2. -P. 216—223.
4. Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L. // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -107, № 1–2. -P. 149—160.
5. US Pat. Appl. 20050250963. -Publ. 10.11.2005.
6. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gueho C. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. -Hardbound: Elsevier, 2006.
7. Davila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P. // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -107, № 3. -P. 240—246.
8. Montanari T., Sisani M., Nocchetti M. et al. // Catal. Today. -2010. -152, № 1–4. -P. 104—109.
9. Hea H., Kanga H., Maa Sh. et al. // J. Coll. Interf. Sci. -2010. -343, № 1. -P. 225—231.
10. Oh J., Biswick T., Choy J. // J. Materials. Chem. -2009. -19, № 17. -P. 2553—2563.
11. Hang T., Truc T., Duong N. et al. // Appl. Clay Sci. -2012. -67–68, № 10. -P. 18—25.
12. Seftel E., Popovici E., Mertens M. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -113, № 1–3. -P. 296—304.
13. Perioli L., Nocchetti M., Ambrogi V. et al. // Ibid. -2008. -107, № 1–2. -P. 180—189.
14. Zhanga L., Liua J., Xiaoa H. et al. // Chem. Eng. J. -2014. -250, № 15. -P. 1—5.
15. Brei V.V., Melezhyk O.V., Starukh G.M. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -113, № 1–3. -P. 411—417.
16. US Pat. 3,539,306. -Publ. 10.11.1970.
17. Morrison J.L., Huso J., Che H. et al. // J. Materials Sci.: Materials Electron. -2012. -23, № 2. -P. 437—444.
18. Zhang Y., He H., Pan B. // Eur. Phys. J. B. -2011. -80, № 3. -P. 395—400.
19. Zhu L., Zhi M., Ye Z., Zhao B. // Appl. Phys. Lett. -2006. -88, № 11. -P. 113106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2185609>.
20. Линненс Б.К., Стеггерда Й.Й. Активная окись алюминия: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Н.Линсена. -М.: Мир, 1973. -С. 190.
21. Takehira K., Kawabata T., Shishido T. et al. // J. Catal. -2005. -231, № 1. -P. 92—104.
22. Sanchez-Cantu M., Perez-Diaz L., Rubio-Rosas E. et al. // Chem. Papers. -2014. -68, № 5. -P. 638—649.
23. Valente J. S., Hernandez-Cortez J., Cantu M. S. et al. // Catal. Today. -2010. -150, № 3–4. -P. 340—345.
24. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. -М.: Мир, 1984.
25. Abelly S., Medina F., Tichit D. et al. // Chem. Eur. J. -2005. -11, № 2. -P. 728—739.
26. Sampieri A., Lima E. // Langmuir. -2009. -25, № 6. -P. 3634—3639.
27. Janotti A., Van de Walle Ch.G. // Rep. Prog. Phys. -2009. -72, № 12. -P. 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501

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

Поступила 13.06.2014

УДК 544.64/544.65

А.О.Омельчук, В.В.Потоцька

ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ЗМІННИМ СТРУМОМ

Наведено результати аналізу матеріального балансу розряду-іонізації металу при поляризації змінним струмом у залежності від особливостей перебігу катодних та анодних реакцій.

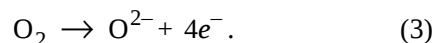
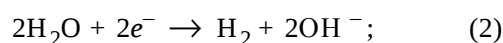
ВСТУП. Відомо, що при поляризації межі розділу фаз електрод/електроліт змінним струмом відбуваються різноманітні електрохімічні перетворення: руйнування електродних матриць та утворення високодисперсних метал-оксидних композицій, розчинення металів платинової групи та полірування нержавіючої сталі, синтез органічних сполук [1—10]. Незважаючи на можливість широкого практичного використання електрохімічних процесів під дією змінного струму (синтез нанорозмірних порошків оксидів металів, електрополірування, оксидування тощо) [1—4], аналіз науково-технічної літератури [1—9] показав, що природу, механізм та кінетику багатьох електрохімічних процесів однозначно не встановлено. Не виявлені науково обґрунтовані принципи, що дозволяли б цілеспрямовано керувати даними процесами, априорі прогнозувати кінцевий результат та визначати оптимальні умови перебігу електрохімічних перетворень. Не з'ясовано, чому при поляризації міжфазної поверхні змінним струмом одних металів відбувається її рівномірне розчинення та реструктуризація поверхневого шару, забезпечується ефект полірування та покращення структурно-напруженого стану, а поляризація інших призводить до руйнування електродної матриці.

Особливої уваги потребує розвиток досліджень, направлених на виявлення механізму та кінетики руйнування під дією змінного струму поверхні металів тріади заліза в концентрованих лужних розчинах при високій температурі. Відомо, що ультрадисперсні порошки цих металів є каталізаторами при виробництві вуглецевих нановолокон та нанотрубок. Електрохімічний синтез під дією змінного струму промислової частоти дозволяє отримувати порошки великої питомої поверхні та пористості.

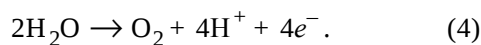
На сьогодні наукові теоретичні основи таких електрохімічних процесів під дією змінного струму практично відсутні.

З огляду на практичну значимість зазначених вище процесів (електрополірування, дезактивація, синтез ультрадисперсних метал-оксидних композицій тощо) фундаментальні дослідження, направлені на виявлення взаємозв'язку між умовами поляризації та складом продуктів, які утворюються при цьому, механізму та кінетики електродних реакцій безумовно актуальні не лише з прикладної точки зору, але й наукової.

Загальновідомо, що при катодній поляризації в залежності від умов електролізу, природи металу електрода, складу розчину та катіонів, що розряджаються, можуть відбуватися наступні основні процеси:



При анодній поляризації за певних умов реакції (1)—(3) можуть протікати в зворотному напрямі та супроводжуватись виділенням кисню:



При поляризації змінним струмом у залежності від частоти зміни катодного та анодного напівперіодів періодично змінюватимуть свій напрямок реакції (1)—(4), причому результуюча концентрація реагентів та перенапряга на межі розділу фаз залежатиме не тільки від частоти, але й амплітуди коливання струму чи потенціалу.

Метою даної роботи є аналіз деяких процесів (матеріального балансу) на межі розділу фаз метал/розчин електроліту при поляризації змінним струмом.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

Оборотний розряд-іонізація металу. Нехай на плоскій міжфазній поверхні протікає лише одна оборотна реакція (1): випадок електролізу на електродах з великою перенапругою виділення водню при відсутності у розчині домішок кисню.

Концентраційні зміни при гальваностатичному режимі поляризації в приелектродному шарі можна знайти, розв'язуючи систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Прийmemo за початкові та граничні умови наступні:

$$c_{ox}(x,0) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(x,0) = c_{red}^0; \quad (7)$$

$$c_{ox}(\infty,t) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(\infty,t) = c_{red}^0. \quad (8)$$

При $x=0$ та $t>0$ іншими граничними умовами будуть:

$$-D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} = A \sin(\omega t)/nF, \quad (9)$$

де A — амплітуда густини змінного струму; ω — частота; n — заряд іонів металу,

$$D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} + D_{red}(\partial c_{red}/\partial x)_{x=0} = 0. \quad (10)$$

Застосовуючи перетворення Лапласа

$$\bar{c} = \int_0^\infty c(x,t) e^{-st} dt$$

до рівнянь (5), (6) з початковими та граничними умовами (7)–(10), знаходимо розподіл концентрацій на поверхні електрода:

$$c_{ox}(0,t) = c_{ox}^0 - \frac{A\sqrt{2}}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \left\{ \sin(\omega t)C(\omega t) - \cos(\omega t)S(\omega t) \right\}, \quad (11)$$

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A\sqrt{2}}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \left\{ \sin(\omega t)C(\omega t) - \cos(\omega t)S(\omega t) \right\}, \quad (12)$$

де інтеграли Френеля мають вигляд:

$$S(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\cos \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau, \quad C(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\sin \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau.$$

Для $t \gg 0$ $\lim C(t) = \lim S(t) = 1/2$. У цьому випад-

ку рівняння (11) та (12) набувають вигляду, вперше отриманого в роботі [11]:

$$c_{ox}(0,t) = c_{ox}^0 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}); \quad (13)$$

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}). \quad (14)$$

Із залежностей (11)–(14) випливає, що при збільшенні частоти змінного струму концентраційні зміни в дифузійному шарі зменшуються.

Для визначення концентраційної поляризації (перенапруги), що виникає на межі розділу фаз, необхідно скористатись рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}(0,t)} \cdot \frac{c_{red}(0,t)}{c_{red}^0} \right] \quad (15)$$

(тут E^0 — стандартний потенціал даної системи) та залежностями (13), (14). Як видно з рівняння (15), зсув фази між струмом та потенціалом дорівнює $\pi/4$. Із рівняння (15) маємо:

$$\delta E = \frac{nF}{RT} (E - E^0) = -\ln \left[1 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \right] + \ln \left[1 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \frac{c_{red}^0}{c_{red}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \right].$$

$$\text{Якщо } \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}\omega}} \frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \ll 1, \\ \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}\omega}} \frac{c_{red}^0}{c_{red}^0} \cdot \sin(\omega t - \pi/4) \ll 1,$$

то, розкладаючи функцію логарифма в ряд для $D_{ox}=D_{red}=D$, отримаємо $\delta E = K \sin(\omega t - \pi/4)$, де

$$K = \frac{A}{nF\sqrt{D\omega}} \left[\frac{1}{c_{ox}^0} + \frac{1}{c_{red}^0} \right]. \quad (16)$$

Проведені розрахунки дозволяють визначити також форму вольтамперограми при поляризації змінним струмом протягом катодного та анодного напівперіодів. Аналіз результатів показує (рис. 1), що для оборотних електродних реакцій у координатах δE (безрозмірна величина), i , $A/\text{см}^2$, вольтамперограми мають форму правильного еліпса, площа якого зростає при збільшенні амплітуди змінного струму та зменшується при збільшенні коефіцієнтів дифузії реагентів (рис. 1,б) і

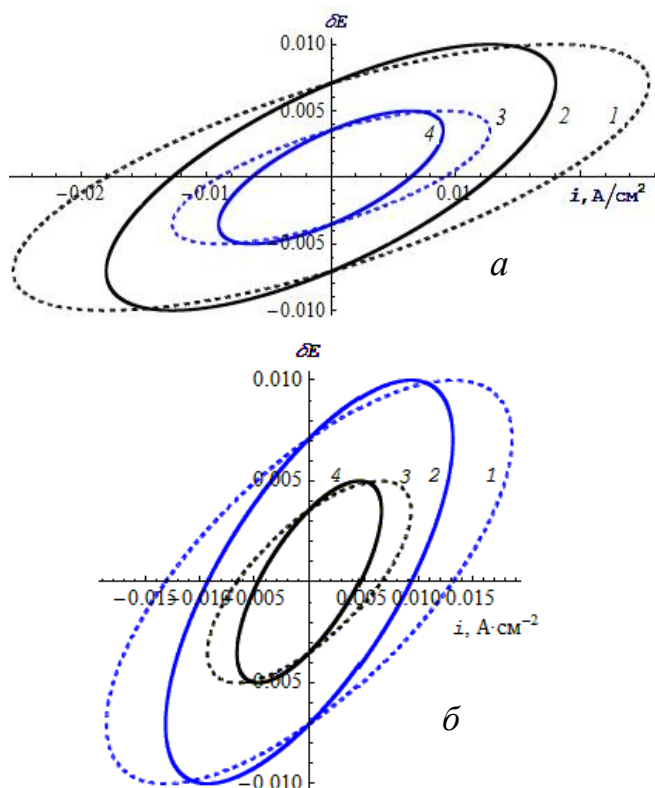


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики оборотних реакцій при поляризації змінним струмом при $\omega = 50$ (1,2) та 100 (3,4) Гц; $A = 1 \cdot 10^{-2}$ (1,2) та $0.5 \cdot 10^{-2}$ (3,4) А/см²; $c_{ox}^0 = 10^{-3}$, $c_{red}^0 = 10^{-4}$ моль·см⁻³, $n=2$, $D_{ox}=D_{red}=1 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ (а); $D_{ox}=1 \cdot 10^{-5}$, $D_{red}=2 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ (б).

може бути кількісною мірою використання електричного струму (потужності електрохімічного процесу) в катодний та анодний напівперіоди при заданій частоті. При збільшенні частоти величина потужності, яка споживається, зменшується внаслідок зниження концентраційної поляризації, одночасно збільшується кут нахилу великої осі еліпса до осі струму.

Розподіл концентрацій окисненої та відновленої форм учасників електродної реакції (1) на міжфазній поверхні залежить від коефіцієнтів дифузії окисненої та відновленої форм. Якщо вони однакові ($D_{ox}=D_{red}$), то кількість металу, що перейшов у розчин в анодний напівперіод, повинна компенсуватися кількістю металу, який виділився в катодний напівперіод. Вольтамперограми оборотного електродного процесу при цьому зберігають форму правильного еліпса і процес є симетричним.

Ситуація суттєво змінюється, якщо сумісно з реакцією (1) відбуваються процеси (2) та (3), — випадок, який найбільш часто реалізується в практиці технічного електролізу.

Прийmemo, що оборотний електродний процес (1) проходить одночасно з виділенням водню (2) — електроліз на металах з невеликою перенапрягою виділення водню з розчинів, що не містять домішок розчиненого кисню, причому кінетика виділення водню апроксимується рівнянням Батлера-Фольмера:

$$i_H = \chi A \sin(\omega t) = k_H c_H(0,t) \exp(-\alpha F \eta / RT), \quad (17)$$

де $\eta = E - E^0$ — перенапряга.

У гальваностатичних умовах густина струму анодного напівперіоду i_a дорівнює густині струму катодного напівперіоду i_k , але при цьому слід взяти до уваги, що в останньому випадку вона характеризує сумісне виділення металу (1) та водню (2):

$$i_a = i_k = i_{M_a^{n+}} + i_{H_k^0}. \quad (18)$$

Матеріальний баланс розряду-іонізації металу М в цьому випадку порушується. Дисбаланс в кількості розчиненого в анодний напівперіод та виділеного в катодний напівперіод металу буде пропорційним швидкості виділення водню:

$$i_{M_a^{n+}} - i_{M_k^0} = i_{H_k^0}. \quad (19)$$

За таких умов електролізу розподіл концентрації металу, що розчинився в анодний напівперіод, визначається, як наведено вище, виразом (13), а в катодний — рівнянням:

$$c_{red}(0,t) = c_{red}^0 + \frac{A(1-\chi)}{nF\sqrt{D_{red}}\omega} (\sin(\omega t - \pi/4)), \quad (20)$$

де χ є вихід по струму іонів водню.

Розподіл концентрації іонів водню на поверхні в катодний напівперіод має вигляд:

$$c_H(0,t) = c_H^0 + \frac{A\chi}{nF\sqrt{D_H}\omega} (\sin(\omega t - \pi/4)). \quad (21)$$

Приймаючи, що, як у попередньому випадку, потенціал електрода визначається рівнянням Нернста (15), можна оцінити форму парціальних вольтамперограм розряду-іонізації металу за даних умов. Оскільки сумісний розряд декількох іонів відбувається при одному й тому ж потенціалі, рівняння (21) та (15) дозволяють оцінити

парціальний струм за іонами водню:

$$i_H = k_H c_H(0,t) \left[\frac{c_{ox}^0}{c_{ox}^S} \cdot \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} \right]^{-\alpha/n}. \quad (22)$$

Проводячи розрахунки, аналогічні (16), отримуємо:

$$\delta E = \frac{nF}{RT}(E - E_0) = K \sin(\omega t - \pi/4), \quad (23)$$

де
$$K = \frac{A}{nFS\sqrt{\omega}} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{D_{ox}} c_{ox}^0} + \frac{1-\chi}{\sqrt{D_{red}} c_{red}^0} \right].$$

На рис. 2, а, б показані парціальні вольтамперні криві по металу при сумісному виділенні металу та водню для різних значень параметру χ та частоти змінного струму ω . На відміну від попереднього випадку вони складаються з двох половинок різних за площею правильних еліпсів для анодного та катодного напівперіодів. При збільшенні виходу за струмом водню (параметр χ) та частоти змінного струму площа еліпса в катодний півперіод зменшується. На рис. 2, в для порівняння приведено загальну та парціальну по металу вольтамперні характеристики при сумісному виділенні водню. З рисунка видно, що частина потужності витрачається на виділення водню.

Необоротні електродні реакції. Нехай розряд-іонізація металу (1) апроксимується рівнянням змішаної кінетики [14]:

$$i = \vec{i} \frac{c_{ox}^S}{c_{ox}^0} - \overleftarrow{i} \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} = i_0 \left\{ \frac{c_{ox}^S}{c_{ox}^0} \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0} \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (24)$$

де $\vec{i}$, $\overleftarrow{i}$ — струм прямої та зворотної реакції; i_0 — струм обміну; η — перенапряга (відхилення потенціалу від рівноважного).

Якщо $|\eta| \ll RT/nF$, то, розкладаючи вираз (24) в ряд, можна отримати рівняння:

$$\eta \frac{nF}{RT} = \frac{i}{i_0} - \frac{\delta c_{ox}(0,t)}{c_{ox}^0} + \frac{\delta c_{red}(0,t)}{c_{red}^0} \quad (25)$$

та, використовуючи співвідношення (13), (14), знайти вольтамперну залежність для даного випадку. Аналіз отриманих залежностей (рис. 3), розрахованих у координатах: $\delta E = \eta(nF/RT)$ (безроз-

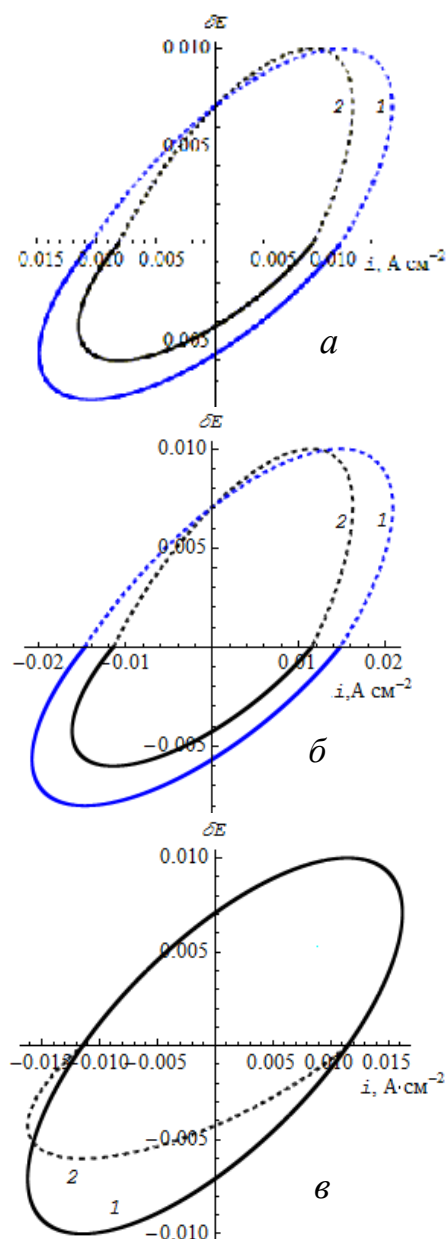


Рис. 2. Парціальні вольтамперні криві розряду-іонізації металу при поляризації змінним струмом та сумісному виділенні водню в катодний напівперіод для різних значень параметру χ ($A = 1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, інші значення параметрів такі ж, як на рис. 1, а): 1 — $\chi = 0.2$; 2 — $\chi = 0.4$ при $\omega = 100$ (а), 50 Гц (б, в); в: 1 — загальна крива; 2 — парціальна.

мірна величина) — $i, \text{ A/cm}^2$, показує, що за змішаної кінетики вплив частоти поляризуючого струму на розряд-іонізацію металу значно менший.

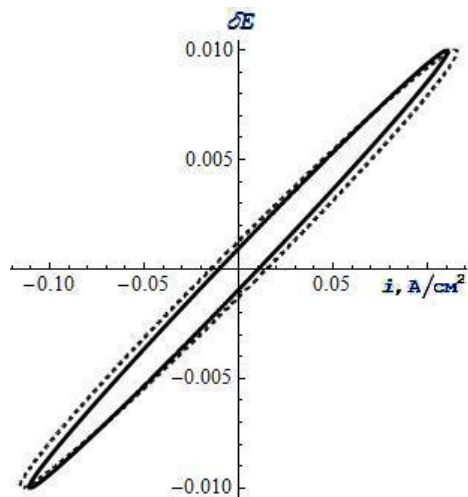


Рис. 3. Необоротні реакції. Закономірності змішаної кінетики (дифузійна стадія та стадія розряду) при накладанні змінного струму. $i_0=1 \cdot 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $A=1 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $D_{ox}=D_{red}=D=1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $c_{ox}^0=1 \cdot 10^{-3}$, $c_{red}^0=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\omega=50$ (пунктирна) і 100 Гц (суцільна крива).

У загальному випадку розряд-іонізацію (1) металу при поляризації змінним струмом можна представити такими кінетичними рівняннями:

$$\frac{dN_{ox}}{dt} = \frac{dN_{red}}{dt} = k_f c_{ox}(0,t) - k_b c_{red}(0,t) = \frac{A}{nF} \sin \omega t, \quad (26)$$

де c_{ox} , c_{red} — концентрації окисленого та відновленого металу; k_f , k_b — формальні константи швидкості для прямого та оберненого процесів.

При початкових та граничних умовах (7)–(10) для розподілу концентрацій на поверхні електрода при $t > 0$ отримуємо вирази, аналогічні (13) та (14) для оборотного процесу. З рівняння (26) маємо:

$$k_f \left\{ c_{ox}^0 - \frac{A}{nF\sqrt{D_{ox}} \omega} \sin(\omega t - \pi/4) \right\} - k_b \left\{ c_{red}^0 + \frac{A}{nF\sqrt{D_{red}} \omega} \sin(\omega t - \pi/4) \right\} = \frac{A \sin(\omega t)}{nF}. \quad (27)$$

Згідно з теорією абсолютних швидкостей реакцій, константи швидкості можна виразити через електродний потенціал:

$$k_f = k_f^0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} E \right); \quad (28)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} E \right], \quad (29)$$

де k_f^0 , k_b^0 — значення констант швидкості при $E=0$; α — коефіцієнт переносу.

Випадок, коли $k_f > k_b$ (повністю необоротний процес) при накладанні на систему постійного та змінного струму, був розглянутий в роботі [13].

Підставляючи (28), (29) у рівняння (27) та вводячи нову змінну $y = \exp \left(\frac{F}{RT} E \right)$ для $\alpha = 1/2$ та $n=2$, отримаємо квадратне рівняння, розв'язком якого є:

$$y = \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{ox}(0,t)} + \sqrt{\left[\frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{ox}(0,t)} \right]^2 + \frac{k_b^0 c_{red}(0,t)}{k_f^0 c_{ox}(0,t)}}. \quad (30)$$

Із рівняння (30) отримуємо, що потенціал поляризації для необоротних реакцій визначатиметься виразом:

$$\frac{F}{RT} E = \ln \left\{ \frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{ox}(0,t)} + \sqrt{\left[\frac{A \sin \omega t}{4FSk_f^0 c_{ox}(0,t)} \right]^2 + \frac{k_b^0 c_{red}(0,t)}{k_f^0 c_{ox}(0,t)}} \right\}. \quad (31)$$

З рівняння (31) видно, що для необоротних процесів зсув фази між струмом та потенціалом, на відміну від оборотних, не дорівнює $\pi/4$, а є більш складною функцією.

Таким чином, особливості механізму та кінетики електродних реакцій визначають поведінку електрохімічної системи при поляризації змінним струмом у залежності від його параметрів (амплітуди та частоти). Із збільшенням частоти зменшується концентраційна поляризація та знижується потужність, яка споживається для протікання електродного процесу.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты анализа материального баланса разряда-ионизации металла при поляризации переменным током в зависимости от особенностей протекания катодных и анодных реакций.

SUMMARY. Theoretical results of material balance of metal discharge-ionization under AC polarization conditions depending on peculiarities of cathodic and anodic reaction pathways are presented.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. -Л.: Наука, 1974.
2. Килимник А.Б., Дегтярева Е.Э. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе: монография. -Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2008.
3. Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов: монография. -Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2012.
4. Pesko A.M., Cheh H.Y. // Modern aspects of electrochemistry. -1989. -**19** (VX, NY). -P. 251—293.
5. Labarga J.E., Bastidas J.M., Feliu S. // Electrochim. Acta. -1991. -**36**, № 1. -P. 93—95.
6. Deo K., Mehendale S.G., Venkatachalam S. // J. Appl. Electrochem. -1976. -**6**, № 10. -P. 37—43.
7. Михайловский Ю.Н. // Журн. физ. химии. -1963. -**37**, № 10. -С. 340—346.
8. Yoshihiro H., Takaaki H., Naoki M., Soichiro S. // Materials Chem. Phys. -2011. -**125**. -P. 102—108.
9. Ram S.P., Pragya T., Ravi K. et al. // Appl. Surface Sci. -2010. -**256**. -P. 2097—2103.
10. Городыцкий А.В., Юденкова И.Н., Ищенко Н.А. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 10. -С. 1050—1052.
11. Takemori Y., Kambara T., Senda M., Tachi I. // J. Phys. Chem. -1957. -**61**. -P. 968—969.
12. Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. // Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та. -2009. -**15**, №3. -С. 604—614.
13. Gaur H.C., Jindal H.L. // J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. -1967. -**14**. -P. 297—301.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975. -С. 275—279.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Изд-во Химия, 1967.

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

Надійшла 01.07.2014

Ф.Д.Манилевич, А.И.Лисогор, Л.Ф.Козин**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВАНАДИИ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Co—V**

Исследованы закономерности катодного выделения водорода на гладком ванадиевом электроде и электролитическом сплаве Co—V из 30 %-го раствора КОН в диапазоне температур 25—85 °С. Сплав Co—V осажден на нержавеющую сталь из неводного электролита. Полученные результаты сопоставлены с данными о выделении водорода на гладком кобальте и электролитическом кобальтовом покрытии. Установлено, что при наименее отрицательных потенциалах и с наименьшим перенапряжением водород выделяется на сплаве Co—V. Определены ток обмена и реальная энергия активации выделения водорода на ванадии и на сплаве Co—V. На основании значений тафелевых угловых коэффициентов показано, что механизм восстановления водорода на исследованных электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

ВВЕДЕНИЕ. В продолжение наших исследований [1–4], направленных на разработку электродов, не содержащих благородных металлов и обладающих низким перенапряжением катодного выделения водорода, в настоящей работе изучены закономерности выделения водорода из щелочного раствора на гладком ванадиевом катоде и на электролитическом сплаве Co—V, осажденном на стальной электрод из неводного электролита. Результаты этих исследований сопоставлены с полученными ранее данными о закономерностях выделения водорода на гладком кобальте и на электролитическом кобальтовом покрытии, осажденном на стальной электрод из аналогичного неводного электролита [4].

Катодное выделение водорода из кислого и щелочного растворов на металлах подгруппы ванадия изучено в работе [5]. Установлено, что значения водородного перенапряжения и ход поляризационных кривых (ПК) на этих металлах сильно зависят от подготовки электродов, особенно от предварительной обработки электрода под катодным током. Связано это с тем, что металлы подгруппы ванадия в больших количествах поглощают водород, образующийся на их поверхности при катодной поляризации. При 20 °С 100 г порошка ванадия поглощают 15000 см³ водорода [5]. Это может приводить к расширению кристаллической решетки металла, его разрыхлению и даже разрушению. Поэтому первые катодные ПК на пористом ванадиевом электроде [5] значительно отличались от последующих

кривых, а совпадающие ПК получены только после нескольких поляризационных измерений.

Наклон прямолинейного участка усредненной тафелевой зависимости, характеризующей катодное выделение водорода на пористом ванадии из 1 н. раствора NaOH при плотностях тока, превышающих 1 мА/см², равнялся –0.14 В. Величина перенапряжения выделения водорода при плотности тока 100 мА/см² геометрической поверхности электрода составила около 0.5 В. Однако следует учесть, что, по оценке авторов работы [5], истинная поверхность подготовленных ими пористых электродов в несколько сотен раз превышала геометрическую поверхность.

Причиной высокого перенапряжения выделения водорода на ванадии может быть его высокое сродство к кислороду, в результате чего поверхность ванадиевого катода остается в окисленном состоянии даже при умеренной катодной поляризации. Потенциал восстановления наиболее легко восстанавливаемого оксида ванадия составляет –2.5 В [5] и обычно не достигается при электролизе водных растворов. Такое поведение ванадия характерно для вентильных металлов, перенапряжение выделения водорода на которых имеет большие значения [6].

Подробно физико-химические и электрохимические свойства ванадия рассмотрены в работе [7]. Данные [5, 7] свидетельствуют, что ванадиевые электроды, даже пористые, не являются перспективными катодами для промышленного получения водорода электролизом щелочного раствора.

С другой стороны, установлено [8], что активность никеля, которая снижается в процессе катодного выделения на нем водорода из раствора щелочи, после введения в раствор добавки V_2O_5 восстанавливается практически до первоначального уровня. Показано, что выделение водорода из щелочного раствора, содержащего растворенный V_2O_5 , сопровождается образованием на никеле пленки продуктов частичного восстановления пятивалентного ванадия, что приводит к реактивации поверхности электрода. Значительно раньше аналогичный активирующий эффект был обнаружен авторами работы [9], в которой исследовано катодное выделение водорода на спектрально чистом железе из 5 н. раствора гидроксида калия до и после введения в него пентаоксида ванадия.

Закономерности катодного восстановления ванадата в щелочных растворах исследованы в статьях [10, 11]. Согласно работе [10], при электролизе щелочных растворов ванадата на платиновом катоде при потенциалах около -0.6 В начинается восстановление пятивалентного ванадия до четырехвалентного, который, по данным химического анализа, образует с невосстановившимся пятивалентным ванадием практически нерастворимый ванадил-ванадат переменного состава $VO_2 \cdot nV_2O_5 \cdot mH_2O$, где $n = 1, 2, 3$ и т.д., а $m \approx 3n$.

Авторами работы [11] выполнен рентгенографический анализ катодных осадков, полученных при потенциалах -0.60 и -0.75 В на платине из раствора, содержащего 6 моль/л NaOH и 0.0034 моль/л NH_4VO_3 . Установлено, что осадки состояли из соединений $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $V_2O_3 \cdot 3H_2O$. Активное выделение водорода на катодах происходило при потенциалах, превышающих потенциалы, при которых начинали выделяться катодные осадки соединений ванадия [10, 11]. Очевидно, что в результате образования таких осадков возрастала реальная площадь поверхности электрода и изменялась ее каталитическая активность, приводя к активации поверхности катода [8, 9].

Электрохимически восстановить ванадат до металлического ванадия из водных растворов его солей не удается из-за высокого отрицательного потенциала последней стадии восстановления [5, 7, 11]. Однако электролитические сплавы ванадия с некоторыми более электроположитель-

ными металлами (Fe, Cr, Zn) могут быть получены из водных растворов [7, 12, 13]. В работе [13] предпринята попытка получить электролитический сплав кобальта и ванадия из водных растворов сульфатов кобальта и ванадила разных концентраций, содержащих также борную кислоту. В катодных осадках серого цвета с бурым оттенком был обнаружен ванадий, максимальная концентрация которого достигала 30.6 %. Однако авторы [13] отмечают, что одновременно с увеличением или уменьшением содержания ванадия в осадках аналогичным образом изменялось содержание в них кислорода. Поэтому был сделан вывод, что ванадий катодно восстанавливался из ванадила только до двухвалентного состояния и в осадке оставался связанным с кислородом.

В настоящей работе электролитический сплав Co—V осадили на стальной электрод из неводного раствора ацетилацетонатных комплексов кобальта и ванадия, чтобы обеспечить восстановление ионов ванадия до металла. Сведения о закономерностях катодного выделения водорода на сплаве Co—V, полученном из органического электролита, в научной литературе не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Пластинчатые ванадиевые электроды толщиной 3 мм и шириной 10 мм вырезали из цилиндрических слитков ванадия электронно-лучевой плавки марки ВнМ-1 (ТУ 48-4-272-73), механически полировали до зеркального блеска и обезжиривали в ацетоне.

Электроды из листовой нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т в виде полос шириной 10 мм и толщиной 1 мм перед осаждением на них сплава Co—V механически полировали, обезжиривали и декапировали [4]. Сплав Co—V катодно осаждали на поверхность подготовленных стальных электродов из раствора ацетилацетонатных комплексов кобальта и ванадия в смеси формамида и диметилформамида. Ацетилацетонатный комплекс ванадия $V(C_5H_7O_2)_2$ был получен из водного раствора VSO_4 . Сульфат ванадия(II) синтезировали из сульфата ванадила по методике, описанной в работе [14]. В раствор VSO_4 добавили 25 %-й раствор аммиака, а выделившийся гидроксид $V(OH)_2$ быстро отфильтровали в атмосфере аргона. Свежеосажденный гидроксид ванадия растворяли в ацетилацетоне, а выпавший осадок ацетилацетоната ванадия отфильтровали и поместили в эксикатор, содержащий силикагель и заполненный аргоном (99.993 % Ar, ГОСТ 10157-79).

Сплав Co—V осаждали на стальные электроды из электролита следующего состава, % мас.: формамид — 68.6, диметилформамид — 22.6, тетрабутиламмоний хлористый — 3.8, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ — 2.5 и $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ — 2.5. Осаждение проводили в ячейке с термостатирующей рубашкой, катодное и анодное пространства которой были разделены пористой стеклянной диафрагмой. В течение электролиза через катодит пропускали высокочистый аргон. В качестве анода применяли платиновую пластину размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$. Продолжительность осаждения сплава составляла 20—30 мин при катодной плотности тока $2.5\text{—}5.0 \text{ мА/см}^2$ и температуре электролита 25°C . Ток при осаждении покрытия и при обезжиривании стальных электродов задавали с помощью источника питания постоянного тока Б5-49, температуру растворов поддерживали термостатом У-10. Электроды, покрытые сплавом Co—V, промывали в смеси формамида и диметилформамида и высушивали в сушильном шкафу.

Для изучения морфологии поверхности полученного катодного осадка применяли растровый электронный микроскоп РЭМ-101. Количественный состав поверхностного слоя осажжденного сплава Co—V определяли с помощью электронной Оже-спектроскопии. Соответствующие спектры снимали на спектрометре JAMP-10S фирмы JEOL с участка поверхности площадью 10 мкм^2 . При этом эффективная глубина анализа составляла около 2 нм.

Перед поляризационными измерениями рабочую поверхность подготовленных электродов изолировали эпоксидной смолой. Геометрическая площадь рабочей поверхности исследуемых электродов равнялась 1 см^2 . ПК катодного выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на ванадии и стали, покрытой сплавом Co—V, получали с помощью потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и лабораторного двухкоординатного прибора ЛКД-4 по методике, описанной в работе [4]. Измерения выполняли при нескольких значениях температуры электролита в диапазоне $25\text{—}85^\circ\text{C}$. При каждой температуре последовательно снимали три потенциодинамические (2 мВ/с) катодные ПК прямого и обратного хода, а обрабатывали третьи кривые. Потенциалы рабочего электрода пересчитывали в водородную шкалу. Плотность катодного тока (i_k) рассчитывали исходя из геометричес-

кой площади рабочей поверхности электродов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведена микрофотография поверхности полученного электролитического сплава Co—V. Видно, что его поверхность сильно развита и неоднородна. На рис. 2 приведен электронный Оже-спектр, ниже — количественный состав (С) поверхностного слоя сплава Co—V.

Элемент	S	Cl	C	Ca	N	V	O	Co
C, % ат.	0.40	11.03	10.36	1.54	—	4.37	29.56	42.74

Из полученных данных следует, что помимо кобальта на поверхности сплава находятся значительные количества кислорода, углерода и хлора, а содержание ванадия составляет 4.37 % ат. Наличие углерода и хлора в поверхностном слое сплава свидетельствует о том, что органические компоненты электролита, использованного для

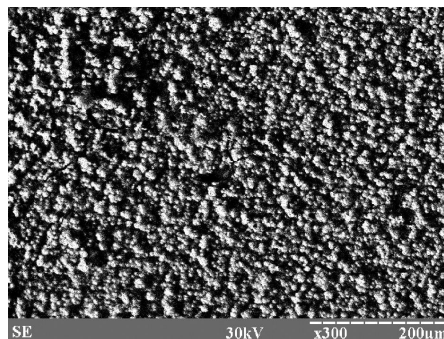


Рис. 1. Микрофотография поверхности электролитического сплава Co—V при 300-кратном увеличении.

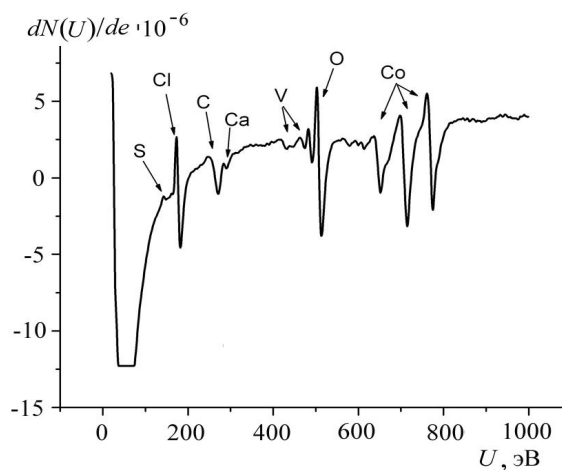


Рис. 2. Электронный Оже-спектр поверхностного слоя электролитического сплава Co—V.

осаждения сплава, и возможные продукты их деструкции удерживаются развитой поверхностью покрытия. Сложный состав поверхности полученного сплава и высокая её шероховатость (см. рис. 1) могут обусловить деполяризацию выделения водорода на нем из щелочного раствора.

На рис. 3 приведены катодные ПК прямого и обратного хода, полученные на гладком ванадии и на осажденном на сталь сплаве Co—V при температуре раствора щелочи 40 °С. Для сопоставления показаны такие же ПК, полученные

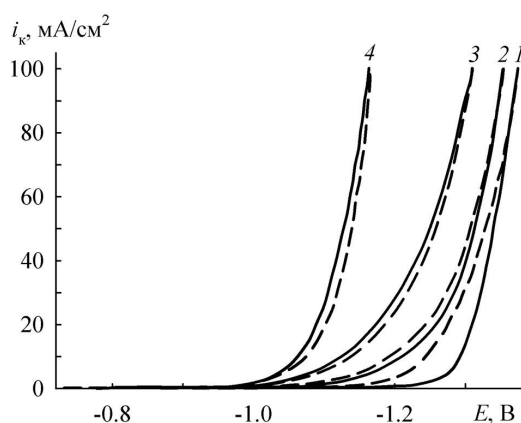


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН (40 °С) на ванадии (1) и кобальте (2) с гладкой поверхностью, а также на электролитических кобальтовом покрытии (3) и сплаве Co—V (4): сплошная линия — прямой ход, пунктирная — обратный ход.

на гладком кобальте и на электролитическом кобальтовом покрытии, нанесенном на сталь из неводного раствора ацетилацетонатного комплекса кобальта [4]. Расположение кривых, снятых при других температурах, было аналогичным. Видно, что катодное выделение водорода на гладком ванадиевом электроде происходит при наиболее отрицательных потенциалах, что подтверждает литературные данные о низкой активности такого электрода в данном процессе. Потенциалы выделения водорода на кобальте, особенно на электролитическом кобальтовом покрытии, существенно положительнее, чем на гладком ванадии. Включение в кобальтовое покрытие ванадия позволило получить электрод, значительно более активный в реакции катодного выделения водорода, чем остальные исследованные электроды. Выделение водорода на таком электроде происходило при наименее отрицательных по-

тенциалах. При плотности тока 100 мА/см² и температуре электролита 40 °С разница между потенциалами выделения водорода на электроде, покрытом сплавом Co—V, и на электроде с кобальтовым покрытием составила 0.146 В.

Между ПК прямого и обратного хода, полученными на ванадиевом электроде, в области небольших плотностей тока наблюдается значительный гистерезис, что свидетельствует об изменениях свойств поверхности данного электрода в процессе измерений, вызванных, очевидно, большой склонностью ванадия к поглощению водорода. Потенциалы ПК обратного хода положительнее потенциалов ПК прямого хода. Следовательно, катодное выделение водорода на ванадии повышает его активность в данном электродном процессе, что связано, очевидно, с разрыхлением поверхности электрода. Причиной разрыхления является внедрение водорода в кристаллическую решетку ванадия, сопровождающееся, возможно, образованием гидридов ванадия. В работах [15, 16] при изучении выделения водорода на никелевых катодах установлено образование гидридов никеля в поверхностном слое электродов.

Между кривыми прямого и обратного хода, полученными на электроде, покрытом сплавом Co—V, обнаружен небольшой гистерезис, причем потенциалы ПК обратного хода отрицательнее потенциалов ПК прямого хода. Очевидно, на активность поверхности сплава Co—V определяющее влияние оказывает восстановление поверхностного оксида кобальта и образование в результате этого более однородной и менее активной поверхности.

Стационарные потенциалы ($E_{ст}$) неполяризованных ванадиевого электрода и стального электрода, покрытого сплавом Co—V, по-разному зависели от температуры. Значения $E_{ст}$ ванадиевого электрода изменялись от -0.731 В при 25 °С до -0.834 В при 85 °С, тогда как $E_{ст}$ стального электрода, покрытого сплавом Co—V, составляли соответственно -0.868 и -0.861 В. Смещение $E_{ст}$ ванадиевого электрода в сторону более отрицательных значений при повышении температуры свидетельствует о возрастании его активности. Величина $E_{ст}$ электрода, покрытого сплавом Co—V, мало зависела от температуры. При повышении температуры происходило незначительное смещение $E_{ст}$ такого электрода в сторону менее отрицательных значений и, следова-

тельно, несколько снижалась его активность.

Более детальное изучение кинетики и механизма катодного выделения водорода на гладком ванадиевом электроде и на электролитическом сплаве Co—V, нанесенном на стальной электрод, выполнили, представив политемпературные ПК прямого хода в тафелевых координатах $\eta_k - \lg i_k$ (рис. 4). Значения перенапряжения (η_k) рассчитали как разность между потенциалом поляризованного электрода и стационарным потенциалом неполяризованного электрода. Увеличение температуры приводило к повышению скорости выделения водорода на обоих электродах.

Рассчитанные значения кинетических параметров выделения водорода на данных электродах при температуре 40 °С приведены в таблице, из которой видно, что потенциал выделения водорода на сплаве Co—V при плотности тока 100 мА/см² на 0.211 В положительнее, а перенапря-

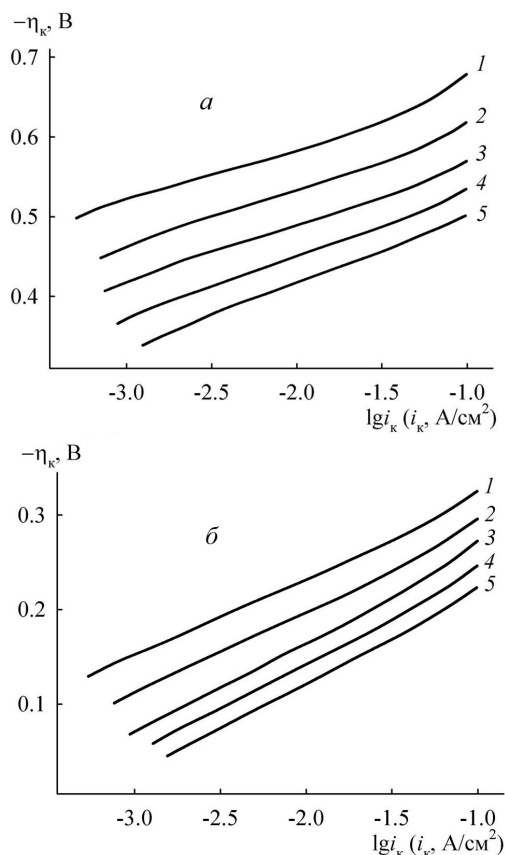


Рис. 4. Тафелевые зависимости выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на ванадии (а) и сплаве Co—V (б) при температурах, °С: 1 — 25, 2 — 40, 3 — 55, 4 — 70, 5 — 85.

Кинетические параметры выделения водорода на ванадии и электролитическом сплаве Co—V, осажденном на сталь, при температуре 40 °С

Электрод	$-E^*$, В	$-\eta_k^*$, В	$-b$, В	i_0 , А/см ²
V	1.375	0.619	0.068	$1.32 \cdot 10^{-10}$
Co—V	1.164	0.298	0.085	$4.86 \cdot 10^{-5}$

* При $i_k = 100$ мА/см².

жение на 0.321 В меньше, чем на ванадии. Следовательно, сплав Co—V является значительно более активным электродным материалом в данном процессе, чем ванадий.

Об этом же свидетельствуют значения тока обмена и реальной энергии активации выделения водорода на исследованных электродах. Для расчета токов обмена приравняли нулю перенапряжение в уравнениях, описывающих прямолинейные участки кривых $\eta_k - \lg i_k$. Как видно из таблицы, при температуре 40 °С ток обмена на сплаве Co—V, нанесенном на сталь, более чем на пять порядков превышает ток обмена на ванадии. Повышение температуры электролита от 25 до 85 °С привело к возрастанию токов обмена от $7.40 \cdot 10^{-12}$ до $5.37 \cdot 10^{-8}$ А/см² на ванадии и от $1.31 \cdot 10^{-5}$ до $5.12 \cdot 10^{-4}$ А/см² — на сплаве Co—V.

На основании температурных зависимостей токов обмена рассчитали реальную энергию активации (A_0) катодного выделения водорода на исследованных электродах при нулевом перенапряжении [17]. Линейные зависимости $\lg i_0 - 1/T$, где T — абсолютная температура, приведены на рис. 5. Угловые коэффициенты (γ) этих зависимостей составили –6839 и –2857 К при выделении водорода соответственно на ванадии и на сплаве Co—V. Значения A_0 рассчитали по формуле:

$$A_0 = -2.303R\gamma, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Установили, что при выделении водорода на ванадии $A_0 = 131.0$ кДж/моль, а при его выделении на полученном сплаве Co—V $A_0 = 54.7$ кДж/моль. Следовательно, скорость разряда ионов водорода на обоих электродах лимитируется кинетическими ограничениями, но на сплаве Co—V электродный процесс протекает со значительно меньшей энергией активации, чем на ванадии, что также свидетельствует о большей

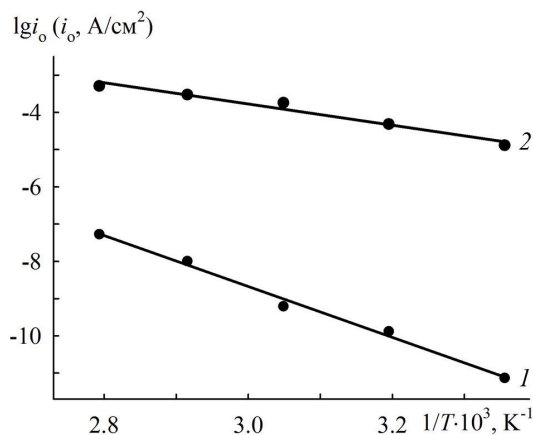
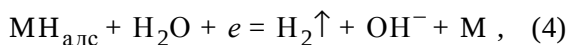
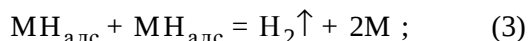


Рис. 5. Зависимости логарифма плотности тока выделения водорода от параметра $1/T$, полученные на ванадии (1) и сплаве Co—V (2).

активности сплава в данном процессе.

Угловые коэффициенты (b) прямолинейных участков кривых η_k — $\lg i_k$, характеризующих выделение водорода на ванадии и на сплаве Co—V при температуре 40 °С, составили соответственно -0.068 и -0.085 В (таблица). В диапазоне температур 25—85 °С значения b изменялись от -0.064 до -0.079 В при выделении водорода на ванадии и от -0.081 до -0.094 В — на сплаве Co—V. На основании таких наклонов тафелевых участков катодных поляризационных кривых можно предположить, что восстановление водорода на обоих электродах происходило стадийно по следующему механизму:



где М — материал электрода.

Согласно этому механизму, в результате присоединения электронов к молекулам воды сначала образуются атомы водорода, адсорбированные на поверхности электрода (реакция (2)), которые далее могут вступать в реакции рекомбинации (3) или электрохимической десорбции (4). Если скорость всего электродного процесса определяется скоростью электрохимической стадии образования адсорбированных атомов водорода, то, как показано нами в работе [4], значения тафелевого углового коэффициента опреде-

ляются по следующей формуле:

$$b = -2.303 \frac{RT}{\alpha_2 F}, \quad (5)$$

где α_2 — коэффициент переноса электрона в реакции (2); F — число Фарадея.

Рассчитанные по этой формуле значения b отвечают экспериментальным их значениям при восстановлении водорода на ванадии и на сплаве Co—V, если α_2 составляет около 0.91 и 0.74 соответственно. Такие высокие значения α_2 маловероятны в исследованной области потенциалов и плотностей тока. Очевидно, лимитирующей стадией электродного процесса на таких электродах является электрохимическая десорбция адсорбированных атомов водорода (реакция (4)).

Скорость выделения водорода определяется скоростью реакции (4), если образование конечного продукта — газообразного водорода — по реакции рекомбинации (3) происходит очень медленно или вообще не идет, а реакция (2) протекает быстро. При средних значениях θ ($0.2 \leq \theta \leq 0.8$), когда для описания адсорбции применима изотерма Темкина [18], уравнение скорости прямой реакции (4) имеет следующий вид:

$$\vec{i}_4 = \vec{k}_4 \theta a_{\text{OH}^-}^{-1} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha_4 F \eta_k}{RT}\right) \exp[\delta f(\theta)], \quad (6)$$

где $\vec{k}_4$ — константа скорости прямой реакции (4); θ — степень заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода; a_{OH^-} — активность OH^- -ионов; p_{H_2} — парциальное давление газообразного водорода; α_4 — коэффициент переноса электрона в реакции (4); δ — коэффициент, имеющий значение фактора симметрии в адсорбционном процессе ($0 < \delta < 1$); $f(\theta)$ — некоторая функция, характеризующая изменение свободной энергии адсорбции при изменении θ . Активность воды принята равной 1.

Быстрая предыдущая стадия образования адсорбированных атомов водорода может рассматриваться как равновесная. Скорости прямой и обратной реакций стадии образования $\text{MH}_{\text{адс}}$ можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{i}_2 &= \vec{k}_2 (1-\theta) a_{\text{OH}^-} \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta_k}{RT}\right) \cdot \exp[-\delta f(\theta)]; \\ \overleftarrow{i}_2 &= \overleftarrow{k}_2 \theta a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) F \eta_k}{RT}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

$$\cdot \exp[(1-\delta)f(\theta)], \quad (8)$$

где $\vec{k}_2$ и $\vec{k}_2^-$ — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций (2).

Исходя из условия равновесия этой стадии, приравняли $\vec{i}_2$ и $\vec{i}_2^-$ и получили следующее выражение для $\exp[f(\theta)]$:

$$\exp[f(\theta)] = K_2 \frac{1-\theta}{\theta} a_{\text{OH}^-}^{-2} \exp\left(-\frac{F\eta_K}{RT}\right), \quad (9)$$

где K_2 — константа равновесия реакции (2).

Активность OH^- -ионов при электролизе 30 %-го раствора KOH изменяется пренебрежительно мало, поэтому она может быть включена как постоянная величина в константу равновесия. При средних значениях степени заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода множитель $(1-\theta)/\theta \approx 1$. С учетом этих условий выражение (9) упрощается до следующего вида:

$$\exp[f(\theta)] = K_2' \exp\left(-\frac{F\eta_K}{RT}\right), \quad (10)$$

где $K_2' = K_2 a_{\text{OH}^-}^{-2}$.

Из уравнения (10) следует, что функцию $f(\theta)$ можно выразить через величину перенапряжения:

$$f(\theta) = \ln K_2' - \frac{F\eta_K}{RT}. \quad (11)$$

Подставив выражение для $f(\theta)$ в уравнение (6), получили кинетическое уравнение, описывающее скорость выделения водорода при лимитирующей стадии электрохимической десорбции атомов водорода:

$$i_K = \vec{i}_4 = \vec{k}_4' \theta P_{\text{H}_2}^{-1} \exp\left[-\frac{(\alpha_4 + \delta)F\eta_K}{RT}\right], \quad (12)$$

где $\vec{k}_4'$ — константа, объединившая все постоянные величины.

Согласно этому уравнению, наклон тафелевых участков соответствующих поляризационных кривых определяется по формуле:

$$b = -2.303 \frac{RT}{(\alpha_4 + \delta)F}. \quad (13)$$

Для совпадения результатов расчета по этой формуле с экспериментальными значениями b необходимо, чтобы сумма $\alpha_4 + \delta$ составляла около 0.91 и 0.74 при выделении водорода на ванадии и на сплаве Co—V соответственно, что вполне возможно в изученной области потенциалов и

плотностей тока. Следовательно, можно утверждать, что механизм выделения водорода на исследованных электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

ВЫВОДЫ. Катодное выделение водорода на электролитическом сплаве Co—V , осажденном на сталь из неводного электролита, происходит при менее отрицательных потенциалах и со значительно меньшим перенапряжением, чем на ванадии или кобальте, что свидетельствует о высокой активности такого сплава в данном электродном процессе. Ток обмена при выделении водорода на полученном сплаве Co—V более чем на 5 порядков превышает ток обмена при выделении водорода на ванадии, а энергия активации этого процесса на сплаве почти в три раза меньше, чем на ванадии, что также подтверждает высокую активность сплава. Наклоны тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на ванадии и на электролитическом сплаве Co—V свидетельствуют, что механизм выделения водорода на обоих электродах является стадийным, и скорость электродного процесса определяется скоростью электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності катодного виділення водню на гладкому ванадієвому електроді і на електролітичному сплаві Co—V з 30 %-го розчину KOH у діапазоні температур 25—85 °C. Сплав Co—V осаджено на нержавіючу сталь з неводного електроліту. Одержані результати співставлено з даними про виділення водню на гладкому кобальті та на електролітичному кобальтовому покритті. Встановлено, що при найменш негативних потенціалах і з найменшою перенапругою водень виділяється на сплаві Co—V . Струм обміну виділення водню на сплаві Co—V більш ніж на 5 порядків перевищує струм обміну на ванадії. Реальна енергія активації виділення водню на сплаві Co—V майже в три рази менша, ніж на ванадії. На основі значень тафелевих кутових коефіцієнтів показано, що механізм відновлення водню на досліджених електродах є стадійним, і швидкість электродного процесу визначається швидкістю електрохімічної десорбції адсорбованих атомів водню.

SUMMARY. Results of comparative investigations of the regularities of cathodic hydrogen evolution on smooth vanadium electrode and on electrolytic alloy Co—V from 30 % KOH solution in the temperature ran-

ge 25—85 °C are presented. The alloy Co—V has been deposited on stainless steel from nonaqueous electrolyte. The findings have been compared with data on hydrogen evolution on smooth cobalt and on electrolytic cobalt coating. It has been ascertained that hydrogen evolves on the alloy Co—V at the least negative potentials and with the lowest overpotential. Hydrogen evolution exchange current on the alloy Co—V exceeds that on vanadium by more than 5 orders of magnitude. Real activation energy of hydrogen evolution on the alloy Co—V is almost three times smaller than on vanadium. Based on Tafel angular coefficients it has been shown that the mechanism of hydrogen reduction on the investigated electrodes is stepwise, and that electrode process rate is determined by the rate of electrochemical desorption of adsorbed hydrogen atoms.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манилевич Ф.Д., Куцый А.В., Козин Л.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2010. -**46**, № 5. -С. 454—460.
2. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машикова Н.В., Куцый А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4(2). -С. 52—54.
3. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машикова Н.В., Куцый А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2014. -**50**, № 2. -С. 161—165.
4. Манилевич Ф.Д., Лисогор А.И., Козин Л.Ф. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 4. -С. 103—110.
5. Конончук Т.И., Бармашенко И.Б. // Там же. -1960. -**26**, № 1. -С. 25—30.
6. Присяжний В.Д., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А., Ткаленко М.Д. // Доп. НАН України. -2000. -№ 9. -С. 145—147.
7. Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия и его соединений. -М.: Металлургия, 1969.
8. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 4. -Р. 613—621.
9. Буянова Н.Е., Цыганов Г.А. // Тр. 4-го совещания по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 827—833.
10. Гончаренко А.С., Суворова О.А. // Журн. прикл. химии. -1960. -**35**, № 4. -С. 846—849.
11. Ширинов Э.Г., Гасанлы З.Г., Ганбаров Э.Г. // Там же. -2009. -**82**, № 7. -С. 1134—1137.
12. Новиков В.А., Олейник В.В., Кунаев А.М. // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. -1967. -**22**. -С. 66—74.
13. Зосимович Д.П., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1970. -**36**, № 8. -С. 848—851.
14. Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л. и др. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1985. -Т. 5. -С. 1531—1534.
15. Conway B.E., Angerstein-Kozłowska H., Sattar M.A. // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 9. -Р. 1825—1836.
16. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // Ibid. -1992. -**139**, № 1. -Р. 98—105.
17. Томилов Б.И., Лошкарев И.А. // Докл. АН СССР. -1963. -**151**, № 4. -С. 894—897.
18. Гилеади Е., Конуэй Б. // Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж.Бокриса, Б.Конуэя. -М.: Мир, 1967. -С. 392—495.

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

Поступила 15.05.2014

УДК 547.8.83 + 547.291

S.V.Pazenok, M.Ford, Yu.G.Shermolovich

A SIMPLE AND CONVENIENT APPROACH TO BIOLOGICALLY ACTIVE 4-TRIFLUOROMETHYLNICOTINIC ACID DERIVATIVES

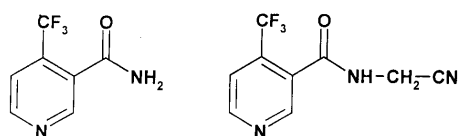
A simple and convenient synthesis of biologically active 4-trifluoromethylnicotinic acid derivatives such as amide, esters and nitril has been developed.

INTRODUCTION. Insecticides are the second largest market segment for crop protection chemicals with total global sales of more than 6.5 billion €/pa in 2004. The search for new insecticides which have an improved efficacy, low mammalian toxicity, more favourable environmental profile and lower cost is a truly challenging task for R&D chemists within the crop protection companies dealing with development and manufacturing of new pest control products.

Fluorine as a substituent in active ingredients plays a significant and increasingly important role. Currently, about 15 % of the pesticides listed in the 13th edition of the Pesticide Manual contain at least one fluorine atom [1]. The biggest group of fluorinated pesticides are the compounds containing a trifluoromethyl group (mainly in aromatic rings), followed by aromatic compounds containing an isolated fluorine atom (one and more). It was estimated that the number of fluorinated compounds currently under development represent some 35—50 % of the all active ingredients under development.

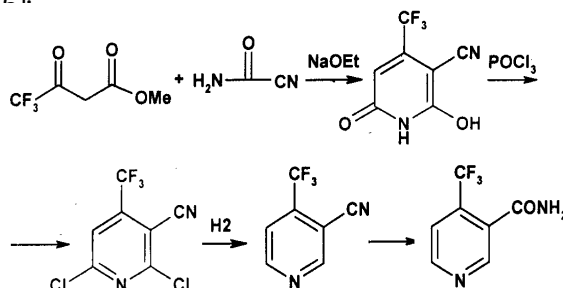
4-Trifluoromethylpyridine carboxamides are an excellent example of the positive impact of fluorine on the biological profile of an active ingredient. The insecticidal activity of 4-trifluoromethylnicotinic acid amide was first published in 1994 [2]. Since that time, a large number of patent applications have subsequently been published claiming the pesticidal potential of this class of compounds [3—13]. These 4-trifluoromethylnicotinic acid amides belong to a new generation of modern systemic and contact insecticides. They are active against sucking pests such as aphids and white flies and have a novel mode of action which is different from all currently known products. The first product of this class Flonicamid® has

already entered the market:

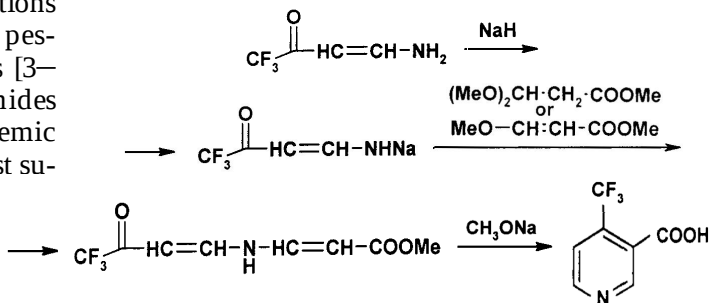


4-Trifluoromethylnicotinamide Flonicamid®

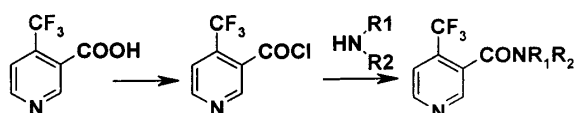
EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION. The first synthetic pathway to 4-trifluoromethylnicotinic amide, with trifluoromethyl-2-pyridone [14] (prepared via cyclisation of 4,4,4-trifluoroacetoacetate) as the key intermediate, was published in 1994 [2].



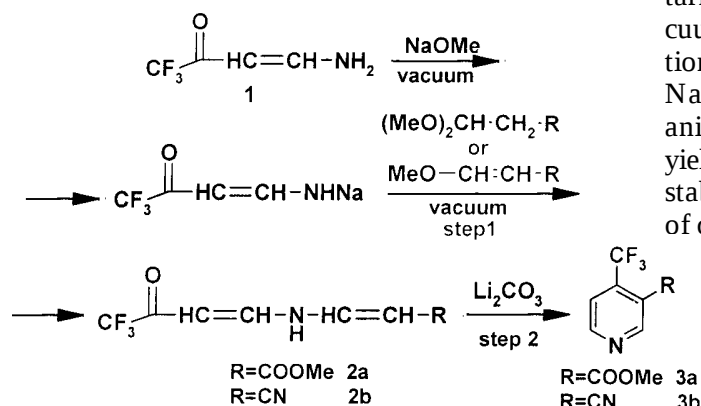
A more practical and efficient way for the preparation of 4-trifluoromethylnicotinic acid, starting from the more easily available 4-amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-on [15], was reported in 1996 [16]:



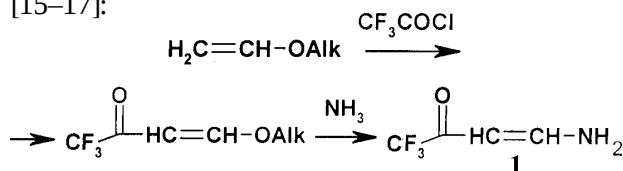
During the cyclisation with sodium methanolate, saponification of the carbomethoxy group also occurred, so that the acid rather than the ester was the product of this reaction. For the synthesis of the desired nicotinamides, the nicotinic acid had to be additionally activated, usually via reaction with thionyl chloride:



Recently, we developed a simple and convenient two step procedure for the preparation of 4-trifluoromethylnicotinic acid derivatives, such as nitriles and esters, starting from commercially available 4-amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one:

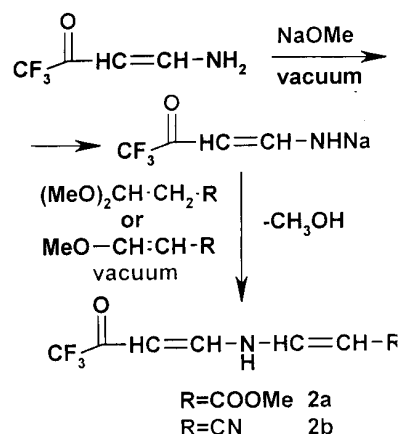


The starting material in the new synthesis 4-amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one (1) can be easily prepared according to the literature procedure, whereby both trifluoroacetic acid anhydride and the cheaper trifluoroacetic acid chloride can be used for the *Hojo* acylation of alkylvinyl ethers to give 4-alkoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-3-one. Subsequent reaction with gaseous ammonia proceeds exothermically to give 4-amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one in a high yield [15–17]:



4-Amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one (1), b.p. 54 °C/0.4 mbar [15], is thermally and hydrolytically labile. The thermal instability (decomposition onset: 70 °C) makes batch distillation virtually im-

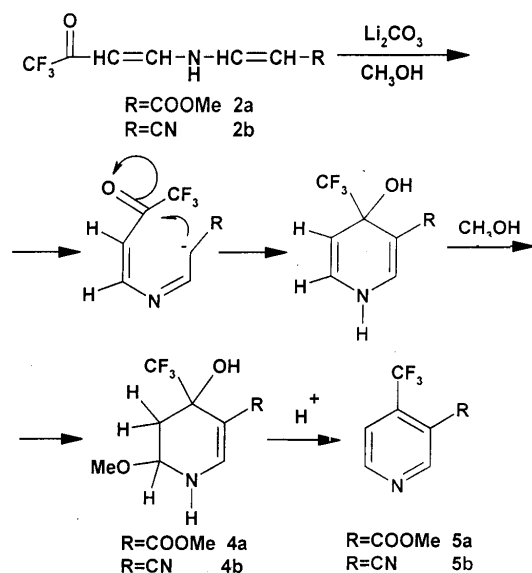
possible (on any reasonable scale) for safety reasons. TFD (thin film distillation) could be successfully used to give a product of 95–98 % purity. The next step in the synthesis is the base-catalysed condensation of this vinylamino ketone with activated acrylic acid derivatives to form the desired bis(vinyl)amine (2a,b). We have now found that KOtBu, NaOtBu or even NaOMe in DMF or NMP can be successfully used for the generation of the highly reactive anion from vinylaminoketone instead of the more hazardous sodium hydride which was originally used for the activation [2]. 4-Amino-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one (1) shows only moderate stability in methanol or other alcohols. The decomposition is accelerated by the presence of strong bases e.g.: alcoholates leading to the formation of tarry polymeric products. The removal (under vacuum) of the methanol formed during the generation of the anion from the vinylaminoketone and NaOMe, or during the reaction of the generated anion with acrylic acids derivatives, improves the yield of this transformation significantly. The solid, stable bis(vinyl)amine (2a,b) is formed as a mixture of cis/trans isomers:



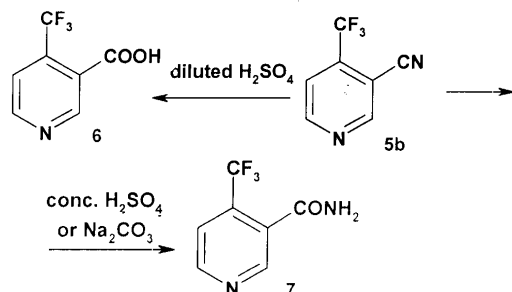
Upon heating the bisvinylamines (2a), with a catalytic amount of Li₂CO₃ or K₂CO₃ (1–10 % mol.) in methanol, the ring closure proceeds smoothly yielding a diastereomeric mixture of two dihydropyridines (4a,b). These diastereoisomers, in the case that R=COOMe, can be separated and isolated in pure form using column chromatography.

The exact structure of these compounds using X-ray analysis is not yet defined. Acidification of the reaction mixture gives the desired 4-trifluoromethyl-3-cyano- or 4-trifluoromethyl-3-carbomethoxy-

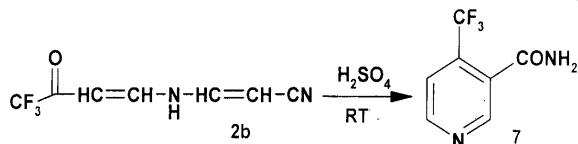
pyridine (5a,b) in a high yield:



The nitrile (5b) can be easily transformed into the acid (6) or the amide (7) by heating with H_2SO_4 or by heating with an aqueous solution of Na_2CO_3 :



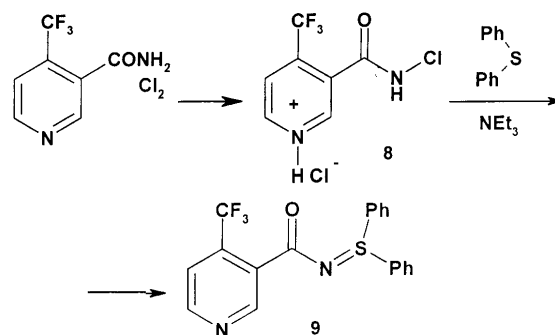
Surprisingly, we found that the bisvinylamine (2b) undergoes internal cyclisation producing 4-trifluoromethylnicotine amide (5) as a single product upon being dissolved in concentrated H_2SO_4 . The complete transformation proceeds in concentrated sulphuric acid at room temperature within 6–10 h to give 4-trifluoromethylnicotine amide (7) in 80–85



Until now, we were not able to clarify the mechanism of this reaction, but we assume that the hydrolysis of the nitrile group proceeds simultaneously or before the cyclisation step takes place. Sup-

porting this proposal, is the fact that the hydrolysis of the nitrile group in 4-trifluoromethyl-3-cyanopyridine requires heating of the compound at 120–140 °C with concentrated H_2SO_4 for 4 h. 4-Trifluoromethylnicotinic acid amide (7) itself shows strong insecticidal activity [2]. Further derivatisation of the amide enhances the insecticide action of the molecule and improves the spectrum of insecticidal activity [3–13].

For the preparation of 4-trifluoromethylnicotinic acid amides the corresponding acid, acid chloride, ester or primary amide are used. A large group of biologically active compounds containing a sulfinio group are prepared from the N-chloronicotinamide which was primarily obtained via chlorination of the nicotinamide with tert-butylhypochlorite [18]. In more recent experiments it has been found that this dangerous process can be replaced by chlorination with Cl_2 in diluted (5 %) HCl solution [14, 20]. N-Chloro-4-trifluoronicotinamide is obtained and isolated from aqueous solution as a stable and non-hygroscopic hydrochloric salt. This then treated with different dialkyl- and diarylsulfides [18] to give the corresponding biologically active sulphur imines, for instance containing diphenylsulfide moiety:



These sulfinio compounds show very high systemic insecticidal activity against sucking pests causing cessation of feeding after approx 30 min, and death of the aphids within 2–3 days after application [18]. In summary we have described the newly developed synthesis of trifluoromethylnicotinic acid derivatives which is significantly easier and cheaper than the previously known synthesis options. Furthermore, this novel synthetic pathway to the new generation of highly potent systemic and contact insecticides enables considerable derivatisation at various positions of the molecules.

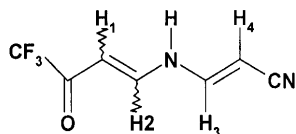
Commercially available chemicals were of analytical grade and used without purification. ^1H and ^{19}F NMR spectra were measured on a Bruker Avance 400 NMR Spectrometer (400.13 MHz, for ^1H NMR and 376.47 MHz, for ^{19}F NMR) with TMS and CFCl_3 as an internal reference. A positive chemical shift denotes a resonance occurring downfield from internal standards. The reaction products were analyzed by GC Hewlett-Packard HP 5890 Series 2 Chromatograph using a 10 m x 0.53 column. GC/MS data were obtained on a Hewlett-Packard HP 6890 Series Gas Chromatograph equipped with a HP5973 MSD.

Methyl 3-(4,4,4-trifluoro-3-oxo-1-butenyl)-acrylate (2a) (mixture of cis/trans isomers). 1,1,1-Trifluoro-3-buten-2-one (69.5 g, 0.5 mol), 3-methoxymethylacrylate (58 g, 0.5 mol) and NaOMe (27 g, 0.5 mol) were dissolved in 250 ml of N-methylpyrrolidone. Vacuum 150 mbar was applied to the flask and the reaction mixture was stirred under reduced pressure at 70 °C for 2 h. Volatile products, mainly methanol, were condensed in the cold trap. The reaction mixture was cooled, diluted with water and the formed precipitate was filtered off, washed and dried. Yield: 75 g (88 %), m.p. 110–114 °C MS: m/z 223 (M^+).

3-[(4,4,4-Trifluoro-3-oxo-1-butenyl)amino]-2-propenenitrile (2b). 1,1,1-Trifluoro-3-buten-2-one (69.5 g, 0.5 mol), 3,3-dimethoxypropionitrile (60.3 g, 0.5 mol) and NaOMe (0.5 mol) were dissolved in 250 of N-methylpyrrolidone. Vacuum 150 mbar was applied to the flask and the reaction mixture was stirred under reduced pressure at 70 °C for 1 h. Volatile products, mainly methanol, were condensed in the trap. The reaction mixture was then cooled, diluted with water and the formed precipitate was filtered off, washed and dried.

Yield: 85.5 g (90 %), m.p. 123–127 °C. ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -77.6 (s), -77.5 (s), -77.3 (s), -77.2 (s) ppm. The solid (mixture of four isomers) was purified using column chromatography on silica gel (eluent hexane/ethyl acetate). Two fractions were collected.

Fraktion A. Z/E and E/E isomers:

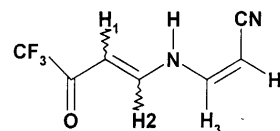


^1H NMR ($\text{DMSO } d_6$) δ : 5.83 (d, $J=13$ Hz, H_1), 5.72 (d, $J=8$ Hz, H_1), 7.88 (d, $J=13$ Hz, H_2),

7.48 (d, $J=8$ Hz, H_2), 7.48 (d, $J=14$ Hz, H_3), 7.45 (d, $J=14$ Hz, H_3), 5.41 (d, $J=14$ Hz, H_4), 5.12 (d, $J=14$ Hz, H_4). MS: m/z 190 (M^+).

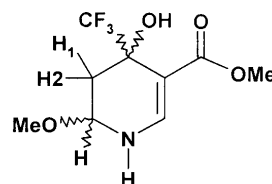
Found, %: C 44.58, H 3.01, F 30.1. Anal. calc. for $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$, %: C 44.22, H 2.65, F 29.98.

Fraktion B. Z/Z and E/Z isomers:



^1H NMR ($\text{DMSO } d_6$) δ : 5.90 (d, $J=13$ Hz, H_1), 5.72 (d, $J=8$ Hz, H_1), 7.91 (d, $J=13$ Hz, H_2), 7.51 (d, $J=8$ Hz, H_2), 7.28 (d, $J=8$ Hz, H_3), 7.44 (d, $J=9$ Hz, H_3), 4.91 (d, $J=8$ Hz, H_4), 4.82 (d, $J=9$ Hz, H_4). MS: m/z 190 (M^+).

Methyl 4-hydroxy-6-methoxy-4-(trifluoromethyl)-1,4,5,6-tetrahydro-3-pyridinecarboxylate (4a). 19 g (0.1 mol) of methyl 3-(4,4,4-trifluoro-3-oxo-1-butenyl)-acrylate 2a and 1 g of Li_2CO_3 were heated in 200 ml methanol for 6–8 h at 70 °C. The mixture was cooled to 20 °C and the solvent was removed in vacuum. The mixture of both diastereoisomers was separated by column chromatography on SiO_2 using ethyl acetate/heptane as eluent:



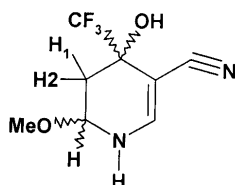
Isomer A. Yield 48 %, m.p. 148–149 °C. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.98 (dm, $J=17$ Hz, 1H); 2.68 (dm, $J=17$ Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.57 (m, 1H), 5.60 (b.s, 1H), 6.33 (s, 1H), 7.60 (d, $J=7$ Hz, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -81.0 (s). MS: m/z 255 (M^+).

Found, %: C 42.63, H 5.11. Calc. for $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_4$, %: C 42.36, H 4.74.

Isomer B. Yield 46 %, oil. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.96 (ddq, $J=16$ Hz, 2 Hz, 1H); 2.53 (ddd, $J=16$ Hz, 5 Hz, 1.5 Hz, 1H), 3.42 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 4.57 (m, 1H), 5.60 (b.s, 1H), 6.63 (s, 1H), 7.60 (d, $J=7$ Hz, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -81.0 (s). MS: m/z 255 (M^+).

4-Hydroxy-6-methoxy-4-(trifluoromethyl)-1,4,5,6-tetrahydro-3-pyridinecarbonitrile (4b). To the solution of (1.9 g, 0.01 mol) of 3-(4,4,4-trifluoro-3-oxo-1-butenyl)-2-propenenitrile in 20 ml methanol 0.2 g NaOMe was added. A mixture was stirred for 10–14 h at RT and a solvent was removed in va-

cuum. The solid was purified by crystallisation from ethyl acetate to give 1.7 g (90 %) of 4b as a mixture of two isomers. M.p. 118–124 °C.



Isomer A. ^1H NMR (CD_3OD) δ : 1.72 (m, 1H), 1.91 (m, 1H), 3.22 (s, 3H), 4.52 (m, 1H), 6.88 (s, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -80.76. MS: m/z 222 (M^+).

Isomer B. ^1H NMR: (CD_3OD) δ : 1.76 (m, 1H), 1.94 (m, 1H), 3.23 (s, 3H), 4.56 (m, 1H), 6.89 (s, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -80.79. MS: m/z 222 (M^+).

Methyl-4-trifluoromethyl-3-pyridinecarboxylate (5a). Methyl 3-(4,4,4-Trifluoro-3-oxo-1-butenyl)-acrylate (19 g, 0.1 mol) of and of Li_2CO_3 (1 g) were heated in 200 ml of methanol at 60 °C for 6–8 h. The mixture was cooled to 20 °C and 10 ml of HCl (37 %) was added. The solvent was removed in vacuum 200 mbar and the residue was extracted with diethyl ether and washed with water. The solvent was evaporated and the product purified via vacuum distillation. Yield 14 g, 81 % b.p. 78–82 °C/15 mbar.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 9.07 (s, 1H), 8.89 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J=4$ Hz, 1H), 3.10 (s, 3H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -62.4 (s). MS: m/z 205 (M^+).

4-Trifluoromethyl-3-pyridinecarbonitril (5b). Methyl 3-(4,4,4-trifluoro-3-oxo-1-butenyl)-acrylate (19 g, 0.1 mol) of and Li_2CO_3 (1 g) were heated in 200 ml of methanol at 60 °C for 6–8 h. The mixture was cooled to 20 °C and 10 ml of HCl (37 %) was added. The solvent was then removed in vacuum and the residue was extracted with diethyl ether and washed with water. The solvent was evaporated and the product purified via vacuum distillation. Yield 14 g, 81 %, b.p. 80–82 °C/18 mbar.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.87 (s, 1H), 8.81 (d, $J=5$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=5$ Hz, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -64.5 (s).

4-Trifluoromethylnicotinamide (7). Method A. 3-[(4,4,4-Trifluoro-3-oxo-1-butenyl)amino]-2-propenenitrile (19 g, 0.1 mol) was added slowly to the 50 ml of sulphuric acid while maintaining a temperature below 35 °C. The reaction mixture was stirred for 10 h at ambient temperature and poured on 200 g of ice. The pH was adjusted to 8 by adding of

NH_4OH solution, the formed precipitate was filtered off and washed with water to give 16.1 g (85 %) of the amide with , m.p. 167–168 °C and purity w.w. % (HPLC) 98 %.

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ : 8.85 (s, 1H), 8.78 (d, $J=4$ Hz, 1H), 8.16 (b.s, 1H), 7.83 (b.s, 1H), 7.79 (d, $J=4$ Hz, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -60.2.

Method B. 4-Trifluoromethyl-3-pyridine-carbonitrile (17 g, 0.1 mol) was heated in 100 ml water containing 2 g of Na_2CO_3 at 100 °C for 6 h. The mixture was cooled to 20 °C and white solid was filtered off to give 18.6 g (98 %) of 4-trifluoromethylnicotinamide.

N-Chloro-4-trifluoromethylnicotinamide hydrochloride (8). In a 0.5 l four-necked flask 150 g of 5 % HCl and 50 g of 4-trifluoronicotinamide were charged, the mixture was stirred at room temperature for 15 min and 20 g of Cl_2 were then introduced such that the chlorine was taken up completely. After addition of about 10 g of chlorine, the starting material dissolved and the product precipitated as a white solid. Crystalline product was filtered off and washed once with 30–40 ml of ice-cold water and dried at RT. This gave 58 g of 8 (92 % yield), m.p. 150–152 °C (dec.), active chlorine 13.7 %. The product was treated with NaHCO_3 at 10 °C to give N-chloro-4-trifluoromethylnicotinamide with m.p. 140–141 °C [19].

Found, %: C 37.01, Cl 15.98 Calc. for $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}$, %: C 37.44, Cl 15.79.

N-(Diphenyl- λ^4 -sulfanylidene)-4-(trifluoromethyl)nicotinamide (9). A solution of diphenylsulfide (1.86 g, 0.01 mol) and triethylamine (2.02 g, 0.02 mol) in 10 ml chlorobenzene was added dropwise to a solution of N-Chloro-4-trifluoromethyl-nicotinamide hydrochloride (2.6 g, 0.01 mol). The reaction mixture was stirred at 20 °C for 4 h, the precipitate (triethylamine hydrochloride) was filtered off and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The solid was collected and washed with hexane. Yield 3.3 g (90 %), m.p. 94–95 °C [18].

РЕЗЮМЕ. Розроблено прості і зручні методи синтезу таких біологічно активних похідних 4-трифлуорометилнікотинової кислоти як амід, естери і нітрил.

РЕЗЮМЕ. Разработаны простые и удобные методы синтеза таких биологически активных производных 4-трифторметилникотиновой кислоты, как амиды, эфиры и нитрил.

REFERENCES

1. *The pesticide manual*. XVI ed. / Ed. CDS Tomlin. -British Crop protection council, 2012.
2. Toki T., Koyanagi T., Morita M. et al. // EP 0580374 (to Ishihara Sangyo Kaisha Ltd, Japan), 1994.
3. Takahiro H., Masayuka M., Buraun S.H. // JP 07010841 A1 (to Ishihara Sangyo Kaisha Ltd, Japan), 1995.
4. Sugihara K., Fujinami M. // WO 9959993 (to Sumitomo Chemical Company, Japan), 1999.
5. Sugihara K., Shudo A., Tsuchiya S. // JP 11180957 A1 (to Sumitomo Chemical Company, Japan), 1999.
6. Bastiaans H.M., Tiebes J., Hempel D. et al. // PCT Int. Appl. WO 20035912 (to Bayer Crop Science, Germany), 2003.
7. Araki K., Murata T., Gunjima K. et al. // WO 20030-97605 (to Bayer Crop Science, Germany), 2003.
8. Carver D.S., Allen D., Arnold C. et al. // WO 2003097605 (to Bayer Crop Science, Germany), 2003.
9. Morita M., Ueda T., Yoneda T. et al. // Conf. Pest and Diseases. -2000. -Vol. 1. -P. 59—65.
10. Maienfisch P., Farooq P. // WO 2001009104, to Syngenta AG, Switzerland), 2001.
11. Mio S., Okui H. // EP 146071A1 (to Sankyo Agro Company), 2003.
12. Ito M., Murata T., Araki K. et al. // WO 2005047255 (to Bayer Crop Science, Germany), 2005.
13. Pazenok S., Krautstrunk G., Lantzsch R. // WO 2005035508 (to Bayer Crop Science, Germany), 2005.
14. Portnoy S. // J. Org. Chem. -1965. -**30**. -P. 3377—3380.
15. Bubac M., Tost W., Hubsch T. et al. // Chem. Ber. -1989. -**122**. -S. 1179—1186.
16. Koyanagi T., Yoneda T., Kanamori F. et al. // EP 0744400 A1 (to Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.), 1996.
17. Hojo M., Masuda R., Kokuryo Y. et al. // Chem. Lett. -1976. -5. -P. 499—502.
18. Kornuta P., Shermolovich Y., Doeller U. et al. // WO 2001070692 (to Aventis Crop Science), 2001.
19. Pazenok S. // DE 10057911 (to Aventis Crop Science), 2002.
20. Vivekanadan K., Nambi K. // Ind. J. Chem. -1966. -**35 B**. -P. 1117—1118.

Bayer Crop Science AG, Monheim, Germany
Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Kiev

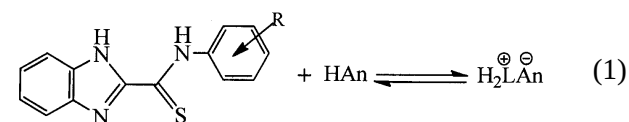
Received 14.05.2014

А.П.Ранський, О.А.Гордієнко, Н.О.Діденко, М.В.Євсєєва, Т.О.Процько

ВЗАЄМОДІЯ СИЛЬНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ
З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ТІОАМІДАМИ

Взаємодією ариламідів бензімідазол-2-тіокарбонових кислот з сильними мінеральними та органічними кислотами синтезовано відповідні солі амонієвого типу. Досліджено гідроліз отриманих сполук у водних та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування, а також деякі їх фізико-хімічні властивості.

ВСТУП. Раніше [1, 2] нами були досліджені протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій на основі індустріальної оливи І-40 та аддуктів загальної формули $HL \cdot HAn$. Однак повного уявлення про природу цих сполук, даних про їх синтез та виділення в індивідуальному стані на сьогодні немає. З метою усунення цієї прогалини в дослідженні хімічних властивостей гетероциклічних тіоамідів нами були синтезовані солі амонієвого типу за загальною схемою:



$HL(R^{1-4})$: $R^1=H$, $R^2=4-CH_3$, $R^3=2-OCH_3$, $R^4=4-OCH_3$,

	Ia	Ib	IIa	IIb	IIc
R^{1-4}	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃	2-OCH ₃
An	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	
R^{1-4}	2-OCH ₃	2-OCH ₃	2-OCH ₃	2-OCH ₃	
An	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	
	IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
R^{1-4}	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃
An	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	CCl ₃ COO ⁻

Також досліджено їх хімічні властивості в органічних та водно-органічних розчинниках.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Ариламіди бензімідазол-2-тіокарбонової кислоти загальної формули $C_7H_5N_2C(=S)NHC_6H_4R^{1-4}$ ($R^1=H$, $R^2=4-CH_3$, $R^3=2-OCH_3$, $R^4=4-OCH_3$) отримували за методиками, наведеними в роботі [3]. Для синтезу солей використовували сильні мінеральні та органічні кислоти, які відповідали класифікації ч.

Вміст нітрогену та сульфуру в складі синтезованих сполук Ia–IVe визначали, відповідно, методом К'ельдаля та Шенігера [4]. ІЧ-спектри цих сполук у діапазоні 4000–400 cm^{-1} реєстрували на приладі Specord 75 IR, зразки готували у вигляді таблеток з KBr. Гідроліз сполук Ia–IVe досліджували з використанням іонміра ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом та хлорсрібним електродом порівняння.

N-фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат, Ia (загальна методика). До 2.53 г (0.01 моль) *N*-фенілбензімідазол-2-карботіоаміда, розчиненого в 30 мл метилового спирту, додавали 2 мл 30 % розчину хлоридної кислоти з наступним кип'ятінням реакційної маси. Реакцію закінчували після упарювання 2/3 реакційної маси, з подальшим повільним охолодженням до кімнатної температури. При цьому випадали кристали червоно-оранжевого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, швидко промивали безводним метанолом (3x2 мл) та висушували на повітрі. Вихід 3.47 г (98 %). $T_{пл} = 168-171^\circ C$.

Інші сполуки Ib–IVe синтезовано аналогічно. Фізико-хімічні характеристики всіх сполук наведено в табл. 1.

Гідроліз синтезованих сполук Ia–IVe при дії водного або водно-спиртового розчину (загальна методика). До 50 мл водно-метанольного розчину (1:1) додавали 3.53 г (0.01 моль) *N*-фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорату і при перемішуванні за кімнатної температури витримували реакційну масу протягом 15–120 хв. Реакційну масу відфільтрували, фільтрат титрували 0.1 М розчином NaOH.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Взаємодія тіоамідів із дослідженими сильними мінеральними

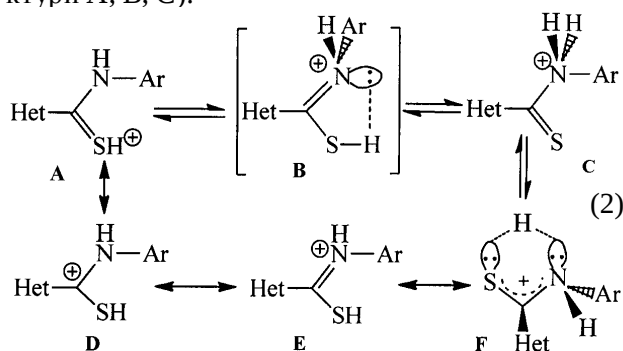
Т а б л и ц я 1

Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук Ia–IVe

Сполука	Назва сполуки	$T_{пл}$, °C	Знайдено, %		Брутто-формула	Розраховано, %		Вихід, %
			N	S		N	S	
Ia	<i>N</i> -фенілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	168–171	11.42	8.61	$C_{14}H_{12}ClO_4N_3S$	11.88	9.06	98
b	нітрат	>98 *	17.40	9.74	$C_{14}H_{12}O_3N_4S$	17.71	10.13	95
IIa	<i>N-p</i> -толільбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	216–218	10.92	8.24	$C_{15}H_{14}ClO_4N_3S$	11.42	8.72	91
b	хлорид	246–247	13.31	10.18	$C_{15}H_{14}ClN_3S$	13.83	10.55	95
c	нітрат	112–114	16.75	9.25	$C_{15}H_{14}O_3N_4S$	16.96	9.70	94
IIIa	<i>N-o</i> -анізілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	187–189	10.76	7.99	$C_{15}H_{14}ClO_5N_3S$	10.95	8.35	80
b	хлорид	215–217	12.84	9.64	$C_{15}H_{14}ClON_3S$	13.14	10.02	77
c	нітрат	174–175	16.21	9.11	$C_{15}H_{14}O_4N_4S$	16.18	9.26	68
d	тетрафторборат	150–152	10.89	8.72	$C_{15}H_{14}F_4ON_3SB$	11.32	8.64	76
IVa	<i>N-p</i> -анізілбензімідазолій-2-карботіоамід перхлорат	201–202	10.61	8.08	$C_{15}H_{14}ClO_5N_3S$	10.95	8.35	88
b	хлорид	233–235	12.76	9.59	$C_{15}H_{14}ClON_3S$	13.14	10.02	82
c	нітрат	>90 *	15.67	8.98	$C_{15}H_{14}O_4N_4S$	16.18	9.26	65
d	тетрафторборат	215–217	11.19	8.17	$C_{15}H_{14}F_4ON_3SB$	11.32	8.64	58
e	трихлорацетат	158–159	9.03	6.95	$C_{17}H_{14}Cl_3O_3N_3S$	9.41	7.18	90

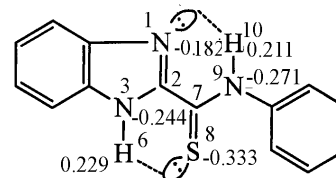
* Температура плавлення з розкладом сполуки.

кислотами супроводжується прототропною таутомерією, яка пов'язана з переміщенням в молекулі електронів та “надлишкового” протону (структури A, B, C):



При цьому структури A і C розглядали як продукти, відповідно, S- та N-протонування, а структуру B — як інтермедіат таутомерного перетворення $A \rightleftharpoons C$. Крім цього, для структури A можна навести ряд граничних мезомерних структур (D, E). На схемі (2) наведено чітке розмежування між реально існуючими таутомерними формами A і C та гіпотетичними граничними структурами D і E. Однак як для структур A і C, так і для структур D і E можна навести “проміжну”,

реально існуючу структуру F, що містить делокалізований протон мінеральної кислоти на π -*p*-супраженій системі тіоамідного фрагмента. Очевидно, що складні ІЧ-спектри отриманих солей амонієвого типу визначаються саме такою взаємодією протону сильної мінеральної кислоти з нуклеофільними центрами гетероциклічного тіоаміда. Нижче показано розподіл π -електронної густини в молекулі аніліда бензімідазол-2 тіокарбонової кислоти HL¹ (дані квантово-хімічних розрахунків методом MNDO в наближенні Хюккеля (MOX) [3]):



Так, потенційними центрами протонування тіоаміда HL¹ сильними мінеральними кислотами є атоми нітрогену бензімідазольного фрагменту N¹ і N³, атом нітрогену N⁹ та сульфур S⁸ тіоамідної групи. Однак можливість утворення внутрішньофрагментарної таутомерії $N^1-H^6 \rightleftharpoons N^3-H^6$ бензімідазольного фрагменту та внутрішньо-

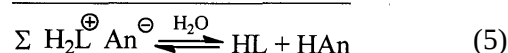
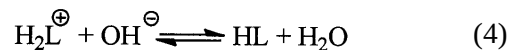
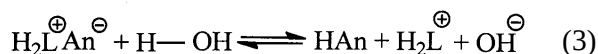
водневого зв'язку $N^1 \cdots H^{10}$ і $S^8 \cdots H^6$ передбачає мінімальну можливість протонування нуклеофільних центрів N^1 і N^3 з урахуванням як π -зрядів на цих атомах, так і просторових (стеричних) факторів. Між тим $-C(=S)NH-$ (тіоамідна група) має площинну будову ($-C_{sp^2}=S_{sp^2}$) [5–7] і при протонуванні атома нітрогену N^6 останній набуває тетраедричної форми, що характерна для солей амонієвого типу (структура F).

Будову отриманих сполук Ia–IVe досліджували методом ІЧ-спектроскопії з урахуванням того, що непротоновані гетероциклічні тіоаміди (HL^1-HL^4) мають валентні коливання тіоамідної групи $\nu(N-H)$ середньої інтенсивності в області 3356–3256 cm^{-1} , слабкі — $\nu(N-H)$ гетероциклічного фрагменту 3090–3060 cm^{-1} та складні — супряженої тіоамідної групи, які інтерпретували як коливання *B*-, *D*- і *E*-смуг [8] (табл. 2). Протонування досліджених тіоамідів $HL(R^{1-4})$ викликає суттєву зміну їх ІЧ-спектрів, перш за все, в області 3460–2530 cm^{-1} (табл. 3). Крім того, протонування спряженої тіоамідної групи приводить, як і у інших спряжених органічних молекул [3, 8], до зменшення довжини зв'язку і частоти її коливань.

У сполуках Ia–IVe (структура F) відмічали валентні симетричні та асиметричні коливання в області 3485–3000 cm^{-1} , характерні для солей амінів, а також дуже сильні валентні коливання зв'язку $N-H$ в області 1385–1375 cm^{-1} (*B*-смуга). При цьому чіткі окремі коливання в об-

ласті 3480–3240 cm^{-1} належать амонієвому фрагменту, тоді як слабкі розмиті коливання в області 3200–3000 cm^{-1} — делокалізованому протону на π -*p* супряженій системі тіоамідного фрагмента. Останній факт підтверджується тим, що в області 2840–2590 cm^{-1} виникає ряд слабких, як правило, уширених, валентних симетричних і асиметричних коливань, характерних для частково протонованого тіокарбонільного фрагменту. Крім того, хлорид-аніону не приймає ІЧ-коливання в дослідженій області, тоді як нітрат-аніон (сполуки IIc, IVc) має дуже сильну, чітку смугу поглинання 1380 cm^{-1} , тетрафторборат-аніон (сполука IIId) — дуже сильну смугу поглинання 1090 cm^{-1} , а перхлорат-аніон (сполуки IIa, IVa) — дуже сильні коливання в області 1118–1100 cm^{-1} [9]. Отже, аналіз ІЧ-спектрів синтезованих сполук свідчить, що при взаємодії гетероциклічних тіоамідів з сильними кислотами утворюються солі амонієвого типу.

Гідроліз синтезованих амонієвих солей Ia–IVe у водних або водно-спиртових розчинах досліджували за загальною схемою:



Згідно до схеми (5) в результаті гідролізу утворюється сильна кислота HAn , концентрацію

Т а б л и ц я 2

ІЧ-спектри деяких тіоамідів загальної формули $C_7H_5N_2C(=S)NHC_6H_4R$

Сполука	Замісник R	ν(N–H), см ^{–1}		–C(=S)NH–група, см ^{–1}						Інші коливання, см ^{–1}
		тіоамідна група	гетероциклічний фрагмент	B–смуга		D–смуга		E–смуга		
				C=N	N–H	C–N	C=S	C=S	C–N	
HL ¹	H	3356 ср 3256 ср	3060 сл	1597 с 1540 с 1497 с	1384 д.с 1310 ср	1216 сл	1168 ср 1076 д.с	948 ср 900 ср	754 с 734 с	1618, 1738, 1028, 688, 640, 492
HL ²	4-CH ₃	3340 ср 3267 ср	3067 сл	1590 ср 1550 д.с	1380 д.с 1313 ср	1280 сл	1183 ср 1076 д.с	896 ср	789 с 740 д.с	2915, 1669, 1160, 1140, 668, 611, 494
HL ⁴	4-OCH ₃	3287 ср	3065 сл	1525 с 1500	1380 ср 1360	1255 сл	1175 ср 1070	953 ср 824	750	3000, 1760, 1175, 1028, 687

П р и м і т к и. *B*-смуга (C=N + N-H), *D*-смуга (C-N + C=S), *E*-смуга (C=S + C-N) з більшим внеском N-H-, C-N- і C=S-групи відповідно. Інтенсивність коливань: д.с — дуже сильна; с — сильна; ср — середня; сл — слабка.

Т а б л и ц я 3

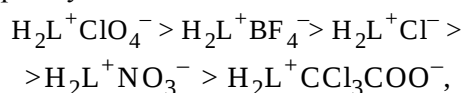
ІЧ-спектри деяких солей амонієвого типу загальної формули $H_2L^+ An^-$, cm^{-1}

Спо- лука	$\nu_{as} >NH_2^+$	$\nu_{as} >C=S-H$	-C(=S)NH-група						Інші коливання, см ⁻¹
	$\nu_s >NH_2^+$	$\nu_s >C=S-H$	В-смуга		D-смуга		Е-смуга		
			C=N	N-H	C-N	C=S	C=S	C-N	
ІІв	3475 ср 3200 сл 3014 с.розм	2700 сл 2615 с.ш	1500 с	1380 д.с	1283 сл	1180 ср 1066 ср	940 с 814 д.с	750 д.с	2800, 1224, 1137, 615, 500
ІVв	3480 ср 3200 сл 3028 с.розм	2680 сл 2590 с.ш	1507 д.с	1385 д.с	1295 с 1250 д.с	1163 д.с 1070 ср	940 с 826 д.с	750 с	2820, 1140, 1028, 616, 514, 500
Ів	3266 сл 3000 ср.розм	2720 сл 2600 сл.ш	1500 ср	1375 д.с	1200 с	1140 ср 1065 сл	944 ср 700 с	750 с	2780, 1550, 1424, 1206, 620, 470
Іс	3280 ср 3080 сл.розм	2720 сл 2620 сл	1610 д.с 1490 с	1380 д.с 1325 д.с	1190 ср	1136 ср 1028 ср	945 с 805 с	733 д.с	2900, 1257, 1110, 1035, 714, 616, 580, 490
ІVс	3268 ср 3010 сл.розм	2682 сл	1505 д.с	1380 д.с	1250 д.с	1173 сл	830 ср	745 ср	2837, 1300, 1570, 1430, 1140, 1062, 620, 520, 500
Іа	3240 ср 3100 ср.розм	2725 сл	1515 с	1375 д.с	1210 сл	1136 с 1100 д.с 1030 с	910 сл 800 ср	736 д.с 620 д.с	2970, 1445, 1310, 720, 675, 490
ІVa	3305 ср 3055 сл.розм	2840 сл	1610 д.с 1520 ср 1500 с	1380 ср	1264 д.с	1160 д.с 1138 д.с 1118 д.с	944 ср 833 с	760 ср 625 ср	1430, 1400, 1300, 312, 485
ІІId	3310 ср 3112 сл.розм	2840 сл 2710 сл 2630 сл	1525 сл	1380 ср	1260 с	1120 с 1090 д.с	950 ср 840 сл	750 с	2950, 1470, 1440, 1316, 1290, 620, 540, 496

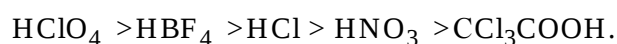
П р и м і т к и. д.с — дуже сильна; с — сильна; ср — середня; сл — слабка; с.розм — сильна розмита; ср.розм — середня розмита; сл.розм — слабка розмита; с.ш — сильна широка; сл.ш — слабка широка.

якої визначали методом кислотно-основного титрування з потенціометричним визначенням точки еквівалентності (рисунок).

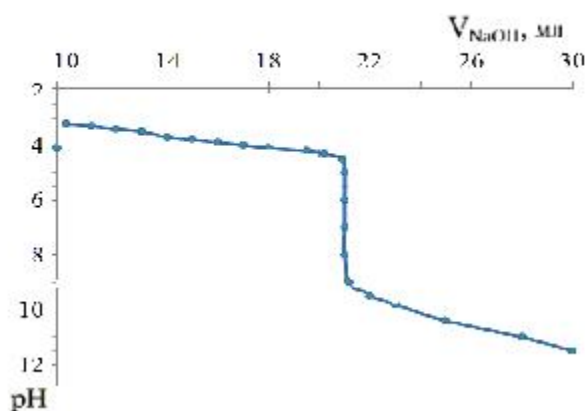
Проведені дослідження дозволяють розмістити отримані солі з урахуванням їх кислотної складової у такий ряд за зменшенням стійкості до гідролізу:



що співпадає з рядом зменшення сили самих кислот:



Таким чином, встановлено, що гетероциклічні тіоаміди мають слабо основні властивості і при дії на них сильних мінеральних або органіч-



Крива кислотно-основного титрування кислот HAn.

них кислот утворюють солі амонієвого типу, які виділяються при упарюванні реакційної маси.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие гетероциклических тиоамидов с сильными минеральными и органическими кислотами. Анализ ИК-спектров синтезированных соединений, которые выделяются при упаривании реакционной массы, свидетельствует, что при взаимодействии гетероциклических тиоамидов с сильными кислотами образуются соли аммониевого типа. Рассмотрены возможные прототропные таутомерные и мезомерные формы солей $H_2L^{\oplus}An^{\ominus}$. Методом потенциометрического титрования установлено, что стойкость к гидролизу синтезированных соединений зависит от силы кислот, анионы которых входят в состав солей.

SUMMARY. The interaction of heterocyclic thioamides with strong mineral and organic acids was studied. Analysis of the IR spectra of the synthesized compounds, obtained by evaporation of the reaction mixture, indicates that the interaction of heterocyclic thioamides with a strong acid forms ammonium type salts. The possible prototropic tautomeric and mesomeric forms of $H_2L^{\oplus}An^{\ominus}$ salts were considered. By using the potentiometric titration it was found that the resistance to

hydrolysis of the synthesized compounds depends on the strength of acids whose anions are included in the composition of the salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ранський А.П., Бойченко С.В., Гордієнко О.А. та ін. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання. -Вінниця: ВНТУ, 2012.
2. Ранський А.П., Гордієнко О.А. // Проблеми трибології. -2012. -№ 1. -С. 55—61.
3. Ранский А.П. Дис. ... докт. хим. наук. -Днепропетровск, 2003.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
5. Walter W., Becker R.F. // Liebigs Ann. Chem. -1969. -727.- S. 71—80.
6. Geiger W. // J. Sulfur. Chem. -1972. -2, № 3.- P. 191—196.
7. Mirek I, Kawalek B. // Tetrahedron. -1970. -26, № 8. -P. 1261—1265.
8. Jensen K.A., Nielsen P.H. // Acta chem. scand. -1966. -20, № 3. -P. 597—629.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.7 : 678-13 : 678.012 : 665.335.2

В.Д.Мишак, О.М.Сірик, В.К.Грищенко, Є.В.Лебедєв**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНОГО КОПОЛІМЕРУ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ ТА КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ**

Синтезовано прищеплений кополімер на основі ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів лляної олії та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом, хімічну будову підтверджено ІЧ-спектроскопією та гель-хроматографією. Методом ДСК вивчено його фізико-хімічні характеристики, зокрема, встановлено, що температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Показано ефективність застосування прищепленого кополімеру як матриці при створенні гумопластів та компатибілізатору для композиційних матеріалів на основі вторинного термопласту (поліпропілену або поліетилену) і гумової кріхти.

ВСТУП. У сучасних умовах обмеженості ресурсів нафти у світі широко проводяться дослідження з пошуку альтернативних джерел полімерної сировини. З огляду на сформовану ситуацію, все більшого значення для розвитку полімерної хімії набувають рослинні олії, які є природним, відновлювальним, екологічно безпечним джерелом сировини для створення нових полімерних матеріалів. Рослинні олії — це тригліцериди жирних кислот. За хімічним складом вони є сумішшю естерів гліцерину та різних, головним чином, ненасичених жирних кислот, які відрізняються одна від одної ступенем ненасиченості, розташуванням подвійних зв'язків і наявністю функціональних груп [1, 2]. Жирні кислоти складають 94—96 % від загальної маси молекули тригліцериду. До складу рослинних олій входять олеїнова, ліноленова, лінолева, пальмітинова, стеаринова, арахідова, бегенова кислоти [3], а деякі олії містять жирні кислоти з різними типами функціональних груп (епоксидними, гідроксильними, циклічними) [4, 5].

Окрім застосування в харчовій промисловості, тригліцериди олій використовуються для виробництва покриттів, фарб, пластифікаторів, мастильних матеріалів та агрохімікатів [1, 6–9]. В останні десятиріччя рослинні олії значно поширюються у полімерній хімії як вихідна сировина для синтезу полімерних матеріалів. Для отримання чітко структурованих полімерів олії необхідно функціоналізувати. В залежності від

загальної будови існують два основних напрямки модифікації молекул рослинних олій [9]: розклад гліцерольного центру шляхом взаємодії з речовинами, активними до естерних груп, і введення функціональних груп в аліфатичний ланцюг, зі збереженням структури олії. Вивчення модифікації рослинних олій дозволили синтезувати нові реакційноздатні олігомери, які використовують як подовжувачі, твердники, модифікуючі добавки та вихідні реагенти для розробки полімерів і кополімерів [9, 10]. Проведені дослідження з синтезу кополімерів рослинних олій, які передбачають попередній синтез макромономеру [11–13].

Наявність подвійних зв'язків у будові тригліцеридів жирних кислот і реакційноздатних олігомерів (РЗО) на їх основі дозволяє застосовувати останні для модифікації гум. Зокрема, авторами роботи [9] шляхом обробки соняшникової, лляної, рицинової олій та відходів їх виробництва і переробки гідразингідратом були отримані гідразиди кислот, які були використані як модифікатори гумових сумішей на основі натурального та синтетичного каучуків. У результаті випробувань отверджених зразків було встановлено, що введення до складу гумових сумішей гідразидів жирних кислот покращує міцність, динамічні показники, опір розростанню тріщин, знижує в'язкість композицій, підвищує ступінь диспергування технічного вуглецю, при цьому зберігаючи інші характеристики композицій.

У попередній роботі [14] нами проведено син-

тез гідроксилвмісних олігомерів на основі лляної олії методом амінолізу. Завдяки наявності реакційноздатних груп в олігомерах вони можуть застосовуватися для синтезу прищеплених кополімерів на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії та функціональних термопластів. Присутність подвійних зв'язків як в лляній олій, так і в гумовій крихті, дозволяє використовувати кополімери на основі РЗО лляної олії та термопласту як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів (КПМ) на основі вторинних поліолефінів і ГК. Створення КПМ із вторинної сировини сприяє заощадженню первинних полімерних ресурсів і збереженню навколишнього середовища.

Метою роботи є синтез і дослідження властивостей прищепленого кополімеру на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії та кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і застосування його в якості компатибілізатору для покращення властивостей композиційних полімерних матеріалів на базі вторинних термопластів — поліетилену (ВПЕ) або поліпропілену (ВПП) та гумової крихти (ГК); встановлення взаємозв'язку між хімічним складом, структурою і властивостями одержаного прищепленого кополімеру та композитів з його вмістом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Прищеплені кополімери синтезовані за реакцією уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА та NCO-групами РЗО лляної олії. У роботі використаний кополімер етилену з вінілацетатом марки КЕВА 4055, вміст вінілацетатних (ВА) груп в якому складав 40 % (продукт фірми Атофіна, Франція). Для отримання гідроксилвмісного КЕВА проводили його аміноліз за допомогою моноетаноламіну (МЕА). В результаті реакції амінолізу відбувається заміщення частини ацетатних груп на гідроксильні. Вміст ОН-груп у синтезованому гідроксилвмісному КЕВА складає 1.48 % мас. Детально методику амінолізу, структуру і властивості гідроксилвмісного КЕВА наведено в роботах [15, 16].

Ізоціанатвмісні реакційноздатні олігомери отримували шляхом взаємодії гідроксилвмісних РЗО лляної олії (3.45 % мас. ОН-груп), синтез яких описано в роботі [14], та 2,4 і 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) із співвідношенням 80:20. Реакцію проводили за мольного співвідношення ОН:NCO=1:2. Ізоціанатвмісні РЗО синтезували у трьохгорлому

реакторі, оснащеному мішалкою та зворотним холодильником, у який поміщали 70 %-й розчин гідроксилвмісних РЗО олії в толуолі та поступово додавали ТДІ. Розчинник використовували для зниження в'язкості реакційної суміші та полегшення відводу тепла, що виділялось при проходженні реакції. Каталізатор (триетиламін), який вводили в реакційну суміш на стадії синтезу гідроксилвмісних РЗО лляної олії, сприяє процесу синтезу ізоціанатвмісних олігомерів і пояснює високу швидкість реакції уретаноутворення. Суміш ретельно перемішували при кімнатній температурі протягом 0.5 год. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припинили при зменшенні NCO-груп на 50 %.

Синтез прищепленого кополімеру проводили за реакцією уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного КЕВА 4055 та NCO-групами ізоціанатвмісних РЗО лляної олії за мольного співвідношення ОН:NCO=1:1. Для цього брали 20 %-й розчин гідроксилвмісного КЕВА 4055 у толуолі, поміщали його у трьохгорлий реактор, оснащений мішалкою та зворотним холодильником, і додавали РЗО. Як каталізатор використовували дибутилдилаурат олова. Суміш ретельно перемішували протягом 0.5 год, потім підвищували температуру піщаної бані до 70 °С. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припиняли при зникненні NCO-груп.

Хімічну будову ізоціанатвмісних РЗО та прищепленого кополімеру вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр Tensor-38, з Фур'є-перетворенням, фірми Bruker, Німеччина), рідини знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки — за допомогою приставки НПВО.

Молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл синтезованого прищепленого кополімеру вимірювали методом гель-проникної хроматографії (ГПХ) на рідинному хроматографі фірми Waters, рефрактометр 2412, колонка Waters Styragel HR. В якості елюенту застосовували тетрагідрофуран. Розрахунок молекулярно-масових індексів проводили по каліброваним кривим за результатами вимірювань стандартних зразків полімерів Shodex SL-105. Експериментальні дані обробляли при визначенні молекулярних характеристик за програмою Empover.

Теплофізичні властивості кополімерів досліджували методом диференційної сканувальної ка-

лориметрії (ДСК) на калориметрі марки Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту та інтервалі температур від -90 до 200 °С, вага зразків складала 0.008 — 0.018 г. Вимірювання проводили в режимі сканування зразків “нагрівання—охолодження—нагрівання”, при цьому для аналізу матеріалів зразків використовували криві ДСК, отримані при першому нагріванні, а для аналізу температурних переходів — криві ДСК, одержані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії одержання зразків. За температуру склування зразків T_c прийнято середину ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення зразків взято температуру піків ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$).

Синтезований прищеплений кополімер, вихідний і гідроксилвмісний КЕВА застосовували як полімерну матрицю при створенні композиційних полімерних матеріалів (гумопластів) при масовому співвідношенні компонентів 1:1. Композити одержували шляхом механічного змішування подрібненого кополімеру та ГК, з подальшою гомогенізацією суміші в одношнековому екструдері з діаметром шнеку 12 мм і відношенням довжини шнеку L до діаметру d , рівним 17 (екструдували двічі). Температура в зонах обігріву складала 100 , 110 , 120 °С. Отримані композити подрібнювали і формували з них методом прямого пресування зразки для подальшого визначення їхніх властивостей у вигляді двосторонніх лопаток (ГОСТ 1636-78) на лабораторному гідравлічному пресі моделі СН4386 (CARVER, США) при 110 °С і тиску 3 МПа, часу витримки 6 хв з подальшим охолодженням зразків до 20 °С під тиском.

Ефективність використання синтезованого прищепленого кополімеру як компатибілізатору вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (розривної міцності при розтязі і відносного видовження) зразків композиційних матеріалів на основі вторинних термопластів ВПЕ або ВПП та гумової крихти, фракції 0.05 — 0.2 мм (ГК одержана з відпрацьованих шин на черв'ячно-рото-

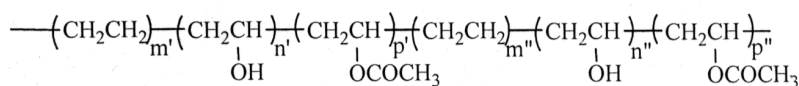
рному диспергаторі-екструдері Декчер методом високотемпературного зсувного подрібнення) [17]. Композиційні матеріали одержували шляхом гомогенізації полімерної суміші в одношнековому екструдері.

При ВПЕ (або ВПП) 60 % мас. і гумовій крихті 40 % мас. кількість компатибілізатору (прищепленого кополімеру) складає: у першій полімерній композиції 0 , у другій — 3 , у третій — 5 , у четвертій — 10 % мас.

Температура в зонах обігріву становила 140 , 160 , 170 °С (для композитів на основі ВПП) та 120 , 150 , 160 (на основі ВПЕ). Зразки для фізико-механічних досліджень пресували у вигляді двосторонніх лопаток при 110 (для прищепленого кополімеру) та 170 °С (для композитів).

Випробування зразків на розривну міцність (σ_p) і відносне видовження (ϵ) проводили на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ 11262-80, при швидкості деформації 20 мм/хв, робоча зона складала 40 мм. Визначали граничне значення σ_p і ϵ та розраховували їх середнє значення за п'ятьма зразками.

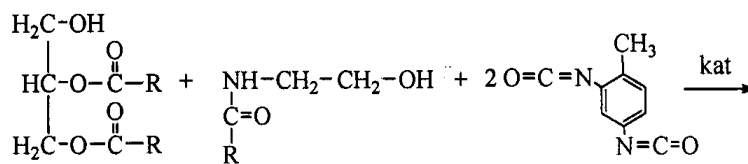
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу прищепленого кополімеру використовували гідроксилвмісний КЕВА 4055 з вмістом ОН-груп 1.48 % мас., склад макромолекул якого можна подати таким чином:

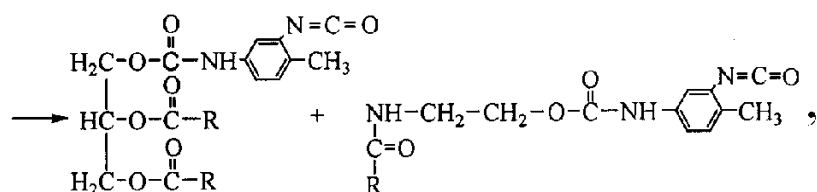


де $m=m'+m''$, $n=n'+n''$, $p=p'+p''$.

Розподіл ланок у полімерному ланцюзі статистичний. Кількість ланок етилену в кополімері складає 82.16 ; вінілового спирту — 3.35 ; вінілацетату — 14.49 %.

Ізоціанатвмісні реакційноздатні олігомери одержували взаємодією гідроксилвмісних РЗО лляної олії з кінцевими ОН-групами (3.45 % мас.) з ТДІ за мольного співвідношення $\text{ОН}:\text{NCO}=1:2$. Схема синтезу моноізоціанатуретанів (МІУ) наведена нижче:





де R: R', R'', R''' — залишки жирних кислот.

У результаті реакції отримують моноізоціанатуретани (продукти взаємодії ТДІ з дигліцеридом та етаноламідом жирних кислот); можливе також утворення ді- та триізоціанатів (продуктів взаємодії моногліцериду та гліцерину з ТДІ).

Визначений методом зворотного титрування діетиламіном [18] масовий відсоток NCO-груп у ізоціанатвмісному РЗО лляної олії несуттєво відрізняється від теоретичного (9.16 % мас.) і складає 9.31 % мас.

Хімічну будову одержаного ізоціанатвмісного олігомеру досліджували методом ІЧ-спектроскопії [19, 20]. На рис. 1 наведені спектри гідроксилвмісних (крива 1) та ізоціанатвмісних РЗО на основі лляної олії (крива 2). Видно, що утворений ізоціанатвмісний реакційноздатний олігомер (крива 2) характеризується появою інтенсивної смуги з максимумом при 2270 см⁻¹, яка під-

тверджує наявність NCO-груп. З'являються характерні для ізоціанатвмісних РЗО смуги деформаційних (δ) і валентних (ν) коливань NH-груп з максимумами при 1540, 3305 см⁻¹ відповідно (крива 2) та зникає плече в області 3450—3625 см⁻¹ широкої смуги при 3200—3625 см⁻¹ у спектрі гідроксилвмісних РЗО лляної олії (крива 1), яке відноситься до ν-коливань OH-груп, що підтверджує перебіг реакції уретаноутворення. На спектрі синтезованих ізоціанатвмісних РЗО (крива 2), на відміну від спектру гідроксилвмісних РЗО лляної олії (крива 1), з'являються також інтенсивні смуги при 1742 та 1215 см⁻¹, що відповідають за ν-коливання зв'язків C=O та C—O уретанової групи [20].

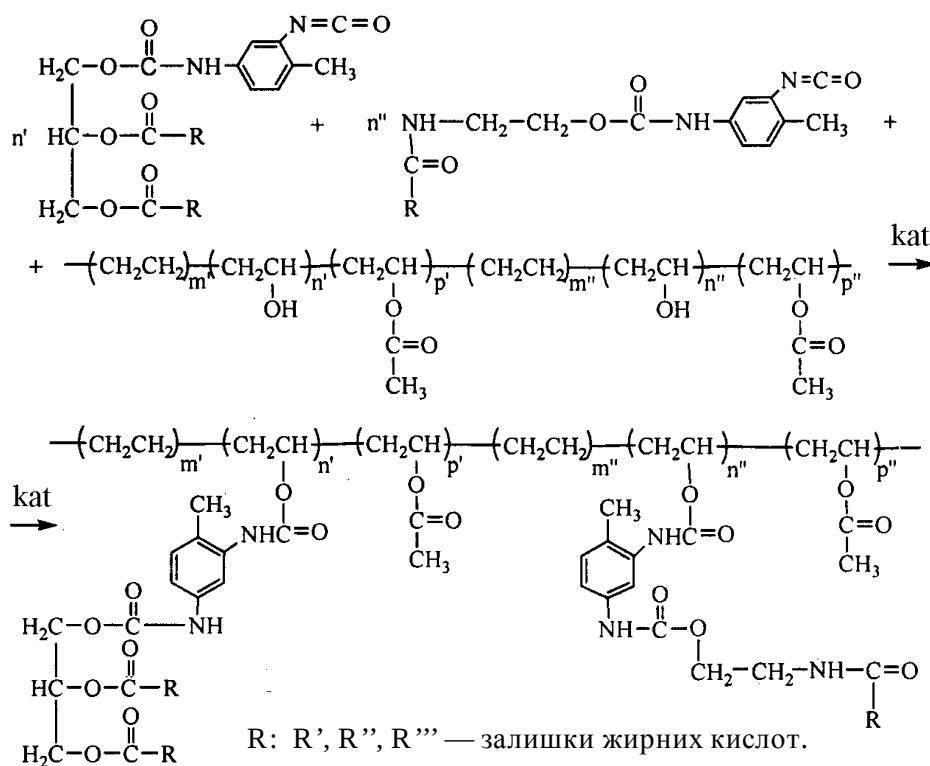
Ізоціанатвмісний реакційноздатний олігомер був використаний для отримання прищепленого кополімеру на основі гідроксилвмісного КЕВА 4055. Синтез проводили за реакцією уретаноутворення між OH-групами гідроксилвмісного КЕВА та NCO-групами ізоціанатвмісного РЗО лляної олії з мольним співвідношенням OH:NCO=1:1, каталізатор — ДБДЛО (див. наведену схему реакції).

Методом екстракції в о-ксилолі визначали гель-фракцію прищепленого кополімеру, відсут-

тність якої дає змогу говорити про те, що в результаті реакції утворюється лінійний полімер з прищепленими фрагментами олігомерів рослинного походження. Разом з тим не виключено проходження реакцій за участю ди- і триізоціанатів на основі рослинних олій з утворенням розгалужених структур. Отриманий прищеплений кополімер розчинний в ароматичних розчинниках і тетрагідрофурані.

Хімічну будову прищепленого кополімеру досліджували методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 2).

При суміщенні гідроксилвмісного КЕВА 4055 (крива 2) та ізоціанатвмісного РЗО лляної олії (крива 1)



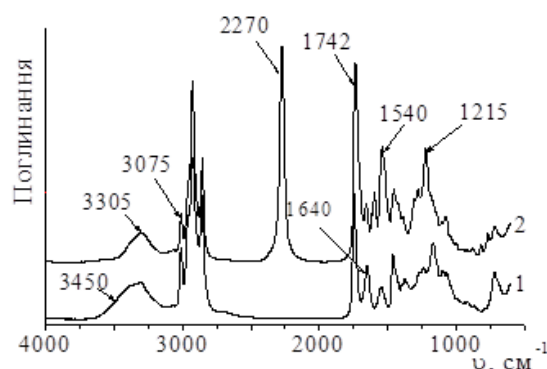


Рис. 1. ІЧ-спектри гідроксилвмісних (1) та ізоціанатвмісних (2) РЗО лляної олії.

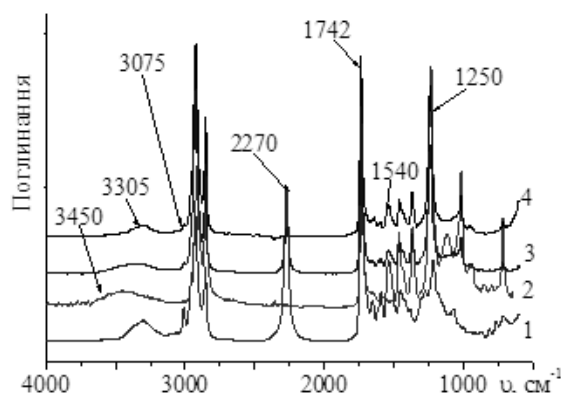


Рис. 2. ІЧ-спектри: ізоціанатвмісного РЗО лляної олії (1); гідроксилвмісного KEBA 4055 (2); вихідної реакційної суміші (KEBA 4055 + РЗО лляної олії) (3); продукту реакції — прищепленого кополімеру (4).

отримали реакційну суміш (крива 3), що має широку смугу в області $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, яка відповідає ν -коливанням ОН-групи гідроксилвмісного KEBA, та інтенсивний максимум при 2270 см^{-1} , характерний для NCO-групи ізоціанатвмісного РЗО (рис. 2). В результаті реакції уретаноутворення між ОН-групами гідроксилвмісного KEBA 4055 та NCO-групами ізоціанатвмісного РЗО був одержаний прищеплений кополімер (крива 4), на спектрі якого відсутній максимум NCO-групи при 2270 см^{-1} та плече в області $3450\text{--}3625\text{ см}^{-1}$ широкої смуги при $3200\text{--}3625\text{ см}^{-1}$, що відповідає ν -коливанням ОН-груп. Натомість з'являються смуги ν - і δ -коливань NH-групи з максимумами при $3305, 1540\text{ см}^{-1}$ (крива 4), смуги ν -коливань зв'язків C=O та C—O уретанової груп з максимумами при 1742 та 1250

см^{-1} , що підтверджує утворення уретанових груп. Крім того, спектр прищепленого кополімеру (крива 4), має смуги ν - і δ -коливань подвійних зв'язків з максимумами при 3075 і 1640 см^{-1} , які характерні для лляної олії, та інтенсивні смуги при 1742 і 1370 см^{-1} , що відповідають ν -коливанням C=O естерних груп —O—C(O)—R і δ -коливанням CH_3 -груп у $\text{CH}_3\text{C(O)OR}$, а також коливанням етерних груп C—O у $\text{CH}_3\text{C(O)OR}$ в області 1238 см^{-1} , які притаманні ВА-групам KEBA (рис. 2).

Отримані продукти були охарактеризовані методом ГПХ, зокрема встановлено середньочислову (M_n), середньомасову (M_w) молекулярні маси та молекулярномасовий розподіл (M_w/M_n) гідроксилвмісного KEBA та прищепленого кополімеру. Результати досліджень наведені в табл. 1 та на рис. 3. З даних таблиці видно, що прищеплений кополімер характеризується вищими значеннями середньочислової і середньомасової молекулярних мас та більш широким молекулярномасовим розподілом у порівнянні з відповідними характеристиками вихідних компонентів, що підтверджує прищеплення ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів до гідроксилвмісного KEBA.

Характер гел'єхроматограми продуктів взаємодії гідроксилвмісного KEBA з ізоціанатвмісними

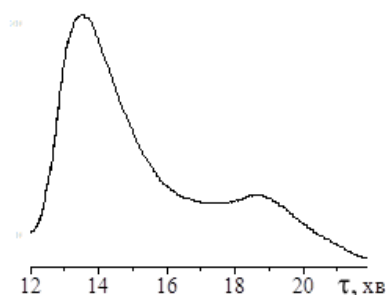


Рис. 3. Гел'єхроматограма прищепленого кополімеру.

Т а б л и ц я 1

Параметри молекулярно-масового розподілу гідроксилвмісного KEBA та прищепленого кополімеру

Зразок	Пік	M_n	M_w	M_w/M_n
KEBA 4055 гідроксилвмісний	I	18800	31400	1.67
Прищеплений кополімер	I	19500	34800	1.79
	II	1400	1900	1.29

Т а б л и ц я 2

Теплофізичні характеристики вихідного, гідроксилвмісного КЕВА 4055 і прищепленого кополімеру

Полімер	T_1	T_2	ΔT	T_c	ΔC_p , Дж/(г·град)	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г
	°C						
КЕВА 4055 вихідний	-36.9	-0.2	37.0	-34.0	0.978	57	4.00
КЕВА 4055 гідроксилвмісний	-37.6	-11.0	26.6	-31.0	0.893	58	5.00
Прищеплений кополімер	-51.0	-12.2	38.8	-40.2	0.743	50	3.32

П р и м і т к а. T_1 , T_2 — температура початку і кінця склування.

ми РЗО лляної олії (рис. 3) вказує на неоднорідність за молекулярною масою молекул, що входять до складу прищепленого кополімеру, і свідчить, що в результаті взаємодії КЕВА з РЗО лляної олії відбувається як прищеплення ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів до гідроксилвмісного КЕВА, так і утворення продуктів взаємодії РЗО олії між собою.

Структурні особливості та теплофізичні характеристики (теплоту плавлення, питому теплоємність, температурні переходи склування і плавлення) прищепленого кополімеру і вихідних компонентів досліджували методом ДСК [21]. Як відомо [21–23], характеристики температурних переходів кополімерів залежать від цілого ряду факторів, що впливають на мікрофазовий розподіл і, відповідно, на будову, розміри, форму мікрофаз. Це, зокрема, молекулярна маса, концентрація блоків, параметри розчинності компонентів та інші. Типові експериментальні термограми ДСК прищепленого кополімеру і вихідних компонентів наведені на рис. 4, а теплофізичні характеристики зразків — у табл. 2.

З наведених термограм прищепленого кополімеру (рис. 4, крива 3) видно, що введення в структуру гідроксилвмісного КЕВА реакційноздатних олігомерів лляної олії не привело до появи нових релаксаційних і фазових переходів, і вони за формою та температурними переходами подібні до термограми вихідного компоненту — гідроксилвмісного КЕВА 4055 (крива 1). Це може бути пов'язано з подібністю за хімічною будовою складових та з їх близькістю за температурними переходами, а також з можливістю повного змішування різномірних блоків, тобто відсутністю їх сегрегації.

Аналіз термограми прищепленого кополі-

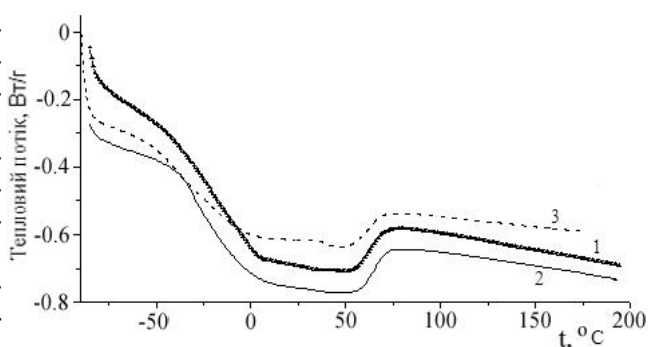


Рис. 4. ДСК термограми плавлення вихідного (1), гідроксилвмісного КЕВА 4055 (2) та прищепленого кополімеру (3).

меру (рис 4, крива 3) свідчить, що для нього характерним є більш низьке значення питомої теплоємності (ΔC_p) (0.743 Дж/(г·град)), в той час як гідроксилвмісний КЕВА 4055 має значення $\Delta C_p = 0.893$ Дж/(г·град) (табл. 2), що може бути пояснене прищепленням ізоціанатвмісних РЗО олії, які обмежуватимуть рухливість макромолекул КЕВА. Крім цього, з аналізу експериментальних даних (табл. 2) видно, що термограма прищепленого кополімеру характеризується розширенням інтервалу температурного переходу склування (ΔT), який дорівнює приблизно 39 °C (початок -51.0, закінчення -12.2 °C), в той час як для гідроксилвмісного КЕВА 4055 він становить приблизно 27 °C (початок -37.6, закінчення -11.0 °C). Очевидно, такі зміни на термограмі пов'язані з особливостями формування прищепленого кополімеру, зокрема, з впливом змішування різномірних блоків на межі розподілу фаз (гнучких і жорстких), у перехідних міжфазних шарах, в об'ємах мікрофаз і об'ємі всього зразка в цілому; з імовірністю повного змішування різномірних бло-

ків, відсутністю їх сегрегації, що може привести до прояву тільки одного температурного переходу (в цьому випадку спільної температури склування). У багатьох роботах [24–27], присвячених структурним дослідженням прищеплених і блоккополімерів методом ДСК, також показані приклади спостережних аномалій характеристик температурних переходів у них і відсутність чіткого розділення компонентів досліджуваних кополімерів на мікрофази та відсутність відповідних проявів релаксаційних і фазових переходів, характерних для гомополімерів або олігомерів, що входять до складу цих кополімерів.

Визначені експериментально за термограмою ДСК температури склування (T_g) і теплоти плавлення (ΔH_m) прищепленого кополімеру і їх порівняння з відповідними показниками вихідних компонентів показують, що T_g прищепленого кополімеру має тенденцію до зсуву в бік нижчих температур (-40.2°C) при прищепленні ізоціанатвмісних РЗО лляної олії до КЕВА. Це може бути пов'язано як з введенням у структуру термопласту більш гнучких молекул, гліцеридів, так і з їх пластифікувальною дією (T_g гідроксилвмісного КЕВА 4055 дорівнює -31°C). Подібні результати низькотемпературного зміщення T_g при введенні гнучких блоків у блоккополімери відмічалось також і для інших блоккополімерів [21], зокрема, кополімерів з гнучкими полібутадієновими блоками [28, 29]. Авторами [30] встановлено, що при синтезі термореактивних полімерів на основі *n*-динітрозобензолу та соєвої олії за різних її концентрацій T_g полімеру поступово зменшується зі зростанням вмісту соєвої олії, що було пояснено збільшенням кількості включень більш гнучких молекул тригліцериду в зшитій полімерній структурі з ростом вмісту олії у вихідній полімерній композиції.

Отриманий прищеплений кополімер характеризується покращеними фізико-механічними властивостями: міцність при розтязі на 81 % вища, ніж вихідного КЕВА, і дорівнює 11 МПа; відносне видовження, в свою чергу, зростає на 20 % та становить 1674 % (табл. 3). Підвищення міцнісних характеристик може бути пов'язано зі зростанням молекулярної маси кополімеру та утворенням уретанових груп у результаті прищеплення реакційноздатних олігомерів лляної олії. Зростання ϵ прищеплених кополіме-

Т а б л и ц я 3

Фізико-механічні властивості КІМ на основі кополімерів, ВПЕ та ВПП

Композити	КБ*, % мас.	σ_p , МПа	ϵ , %
50 % КЕВА 4055 + 50 % ГК	—	2.6	355
50 % (прищеплений кополімер) + 50 % ГК	—	3.4	356
60 % ВПЕ + 40 % ГК	—	4.6	6
	1	6.5	6
	3	5.6	6
	5	5.6	5
	10	5.0	4
60 % ВПП + 40 % ГК	—	10.5	5
	1	11.3	32
	3	11.9	6
	5	12.6	3
	10	11.1	7

* КБ — компатибілізатор (прищеплений кополімер).

рів пов'язано з введенням гнучких ланок жирних кислот до складу КЕВА та з їх пластифікувальною дією.

Ефективність використання синтезованого прищепленого кополімеру як матриці гумопласту було досліджено шляхом створення композиційних полімерних матеріалів на основі прищепленого кополімеру або вихідного КЕВА та ГК (1:1) і визначення їхніх фізико-механічних властивостей (табл. 3).

У результаті проведених досліджень встановлено, що композити на основі прищепленого кополімеру характеризуються покращеними міцнісними характеристиками: σ_p зростає на 31 % порівняно з міцністю при розриві композиту на основі вихідного КЕВА. Зростання σ_p цього композиту, у порівнянні з гумопластом на основі вихідного КЕВА, пов'язано карболанцюговою природою введених ланок ізоціанатвмісних РЗО олії та з наявністю в структурі модифікованого КЕВА, а також у ГК, подвійних зв'язків, які під час формування композитів можуть брати участь у процесі вулканізації.

Для оцінки ефективності використання прищепленого кополімеру як компатибілізатору гумопластів нами були створені композиційні по-

лімерні матеріали на основі вторинного термопласту (ВПП або ВПЕ) і гумової крихти з додаванням 1, 3, 5, 10 % прищепленого кополімеру та визначені фізико-механічні характеристики (міцність при розриві та відносне видовження) отриманих композитів (табл. 3). Встановлено, що введення прищепленого кополімеру до складу полімерних сумішей в якості компатибілізатору сприяє підвищенню їхніх фізико-механічних характеристик. Визначена найбільш ефективна концентрація компатибілізатору для композиту на основі ВПП, яка становить 5 % мас., міцність при розриві при цьому на 20 % вище, ніж міцність немодифікованого композиту і складає 12.6 МПа (табл. 3). Для композиту на основі ВПЕ найбільш ефективна концентрація прищепленого кополімеру в гумопласті становить 1 %, міцність при розриві зростає до 41 %.

Суттєве збільшення розривної міцності композитів при використанні в якості компатибілізатору синтезованого прищепленого кополімеру можна пояснити наявністю в його складі блоків (поліолефіну і РЗО лляної олії), які є карболанцюговими та близькі за хімічною природою компонентам полімерної матриці (поліолефіну (ВПЕ, ВПП) і еластомеру — гумовій крихті), що дозволяє підвищувати сумісність складових КІМ, присутністю реакційноздатних груп, подвійних зв'язків, що сприяють утворенню фізичних та хімічних взаємодій між компонентами полімерної матриці та ін.

ВИСНОВКИ. В результаті проведеної роботи отримано прищеплений кополімер з поновлювальної, екологічнобезпечної природної сировини — рослинної олії. Застосування рослинних олій для синтезу кополімерів дозволить розширити сфери їх використання в полімерній хімії та сприятиме захисту навколишнього середовища і економії вичерпних ресурсів нафти. Прищеплений кополімер синтезований на основі ізоціанатвмісних реакційноздатних олігомерів лляної олії та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом, хімічну будову його підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та гельхроматографії. Методом ДСК вивчені фізико-хімічні характеристики прищепленого кополімеру. Встановлено, що його температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Отриманий продукт може бути ефективним при створенні гумопластів в якості матри-

ці та компатибілізатору для композиційних матеріалів на основі вторинного термопласту.

РЕЗЮМЕ. Синтезований привитий сополимер на основе изоцианатсодержащих реакционноспособных олигомеров льняного масла и гидроксилсодержащего сополимера этилена с винилацетатом, химическое строение подтверждено ИК-спектроскопией и гель-хроматографией. Методом ДСК изучены его физико-химические характеристики, в частности, установлено, что температура стеклования имеет тенденцию к смещению в сторону более низких температур. Показана эффективность применения привитого сополимера в качестве матрицы при создании резинопластов и компатибилизатора для композиционных материалов на основе вторичного термопласта (полипропилена или полиэтилена) и резиновой крошки.

SUMMARY. The graft copolymer was prepared from the isocyanate-reactive oligomers of linseed oil and a hydroxyl-containing ethylene-vinyl acetate copolymer. The chemical structure of the copolymer was confirmed by IR-spectroscopy and gel permeation chromatography. Physico-chemical characteristics of the graft copolymer were studied by differential scanning calorimetry. It was found that the glass transition temperature of the copolymer is shifted towards lower temperatures. Efficiency of use of graft copolymer as compatibilizer for polymer composite materials based on recycled materials and as a matrix for the creation of rubberplastics was shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сысюк В.Г., Бубнова А.С., Грищенко В.К. и др. // Полімер. журн. -2007. -**29**, № 1. -С. 30—36.
2. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. -М: Госхимиздат, 1960.
3. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. // Полімер. журн. -2006. -**28**, № 1. -С. 69—78.
4. Gunstone F. Fatty acid & lipid chemistry. -New York: Blackie Academic & Professional, 1996.
5. Vinay S., Kundu P.P. // Progress in Polymer Science. -2006. -**31**, № 11. -Р. 983—1008.
6. Дмитриева Т.В., Сироватка Л.А., Гайдук Р.Л. // Полімер. журн. -2004. -**26**, № 2. -С. 139—143.
7. Сироватка Л.О., Невмержицька Г.Ф. // Там же. -2010. -**32**, № 4. -С. 345—348.
8. Lucas Montero de Espinosa, Michael A.R. Meier // Europ. Polymer J. -2011. -**47**, № 5. -Р. 837—852.
9. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. // Полімер. журн. -2011. -**33**, № 2. -С. 159—164.
10. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А. // Химия и технология топлив и масел. -1992. -№ 4. -С. 36—39.
11. Pat. 7309736 USA, C08L53/00. -Publ. 18.12.2007, № EP1541595A1.

12. Li F., Hanson M.V., Larock R.C. // Polymer. -2001. -№ 42. -P. 1567—1579.
13. Rajaraman S.K., Powers W.A., Crivello J.V. // J. Polymer Sci. Pt A: Polymer Chem. -1999. -37, № 21. -P. 4007—4018.
14. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М. та ін. // Полімер. журн. -2011. -33, № 2. -С. 133—139.
15. Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К. та ін. // Там же. -2011.-33, № 3. -С. 234—243.
16. Сірик О.М., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В. // Там же. -2012. -34, № 3. -С. 293—297.
17. Бойко Т.А., Пасько Н.І., Савельєва Н.В., Поднебесний А.П. // Хімічна промисловість України. -2003. -57, № 4. -С. 50—54.
18. Сигиа С., Ханна Д. Г. Количественный анализ по функциональным группам. -М: Химия, 1983.
19. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
20. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. -М: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
21. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Ленинград: Химия, 1990.
22. Collected applications thermal analysis. Thermoplastics // METTLER TOLEDO. -P. 37.
23. Menczel I.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers. Copyright. -London: Wiley and Sons. Incorpor. Publ., 2009.
24. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. // Пласт. массы. -2010. -№ 11. -С. 20—24.
25. Волков А.М., Рыжикова И.Г., Агафонова А.И. и др. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 22—26.
26. Годовский Ю.К., Конюхова Е.В., Малинский Ю.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1985. -27, № 1. -С. 73—76.
27. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М. и др. // Там же. Сер. А. -1987. -29, № 11. -С. 2360—2366.
28. Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications / Coord.: Ye.Mamunya, M.Iurzhenko. -Iasi: Tehnopress, 2012.
29. Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. -1984. -17, № 7. -P. 1417—1419.
30. Mutlu H., Kusefoglu S.H. // J. Appl. Polymer Sci. -2009. -113. -P. 1925—1934.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 09.04.2014

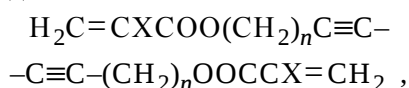
Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева

СИНТЕЗ ДИАЦЕТИЛЕНДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

Выявлено наличие молекулярно-массового распределения для соединений бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-изо-фталоида (МГД-и-Ф) и -орто-фталоида (МГД-о-Ф), синтезированных методом неравновесной конденсационной теломеризации. Установлены физические характеристики и ЯМР-сигналы полученных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ. Как показано в работах [1—5], за период с 1936 по 1990 гг. было синтезировано большое количество разнообразных соединений класса олигоэфиракрилатов (ОЭА), для которых характерно отсутствие в олигомерном блоке полимеризационноспособных групп иной химической природы, чем виниловые группы.

В 1986 году впервые были синтезированы ОЭА, содержащие в олигомерном блоке сопряженные тройные связи (диацетиленовые и другие, в частности, диацетиленовые диакрилаты (АДА) и диметакрилаты (АМА)) [5—7]. Синтез АДА и МДА осуществляли двумя способами: 1 — реакцией неравновесной конденсации ДА-гликолей с хлорангидридом акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислот; 2 — реакцией окислительного сочетания пропаргиловых эфиров АК или МАК. Общая формула соединений имеет вид:

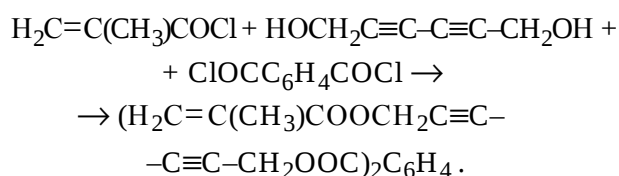


где $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 1-3$. Подобными методами авторы [8] синтезировали ди(мет)акрилоилимино-1,6-гекса-диин-2,4, бис(акрилоилоксифенилен-1,4-диин-фенилен)окси-ортофталойл, ди(мет)акрилоилиминофенилен-1,4-диин и др.

В серии работ [9—20] было доказано, что трехмерная полимеризация протекает как по концевым (мет)акриловым группам, так и по ацетиленовым группам с образованием битрехмерного полимера. Присутствие двух пространственно-сшитых сеток разной химической природы оказывает определяющее влияние на комплекс свойств подобных полимеров — физических, релаксационных, термических и других свойств. Для этих полимеров характерны специфические особенности — повышенная скорость сгорания (для некоторых типов полимеров МДА до 45 см/мин), высокие значения модуля упругости (до 8—12 ГПа) и др. Описываемые соединения являются весьма перспективными для создания композиционных материалов, оптических стекол, сополимеров и др.

С целью расширения ассортимента ди(мет)акриловых диацетиленсодержащих ОЭА мы использовали метод неравновесной конденсационной теломеризации, менее изученный в отличие от метода равновесной конденсационной теломеризации, детально рассмотренного в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-изо-фталойл (МГДА-и-Ф) и бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталойл (МГДА-о-Ф) были синтезированы по реакции:



Методика синтеза МГДА-и-Ф. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружали при перемешивании 200 мл сухого метилхлорида, 68.82 г (0.69 моль) сухого триэтиламина, 34.71 г (0.315 моль) гекса-2,4-диин-1,6-диола (ГД) и 2 г CuCl . Реакционную массу охлаждали до 258—263 К и медленно из капельной воронки прикапывали 100 мл раствора, содержащего 30.44 г (0.15 моль) дихлорангидрида изо-фталевой кислоты (ДХАФ), а затем по каплям прибавляли 32.92 г (0.315 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты (ХАМК), следя за тем, чтобы темпе-

ратура реакционной массы не превышала 268 К. После введения реагентов температуру реакционной смеси поднимали до 308—315 К и вели процесс еще 5—6 ч. Затем раствор отфильтровывали на воронке Бюхнера, переносили в делительную воронку и последовательно промывали 3 %-м раствором HCl и дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы Cl⁻. Далее раствор продукта сушили над прокаленным сульфатом Na и после фильтрования отгоняли хлористый метилен при давлении 1—2 мм рт.ст. и температуре 298—303 К на ротаторном испарителе до постоянного веса. Выход продукта составлял 86—88 % мас. от теоретически рассчитанного. Синтезированный продукт представлял собой жидкость, окрашенную в темно-красный цвет.

По аналогичной методике был синтезирован МГД-о-Ф с использованием дихлорангидрида орто-фталевой кислоты вместо дихлорангидрида изо-фталевой кислоты.

Состав продукта проанализирован методом гель-проникающей хроматографии на гель-хроматографе Waters GPC-11A с рефрактометром и ИК-детекторами; использовали стандартные колонки с ультрастирогелем 100 и 500 Å или μ -стирогелем 100, 500 и 1000 Å, элюент — ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин. Плотность d^{20} находили пикнометрическим методом, а показатель преломления n_D^{20} — на рефрактометре Carl Zeiss Jena 197521. ¹H и ¹³C ЯМР-спектры высокого разрешения растворов продуктов в дейтерированном ацетоне снимали на ЯМР-спектрометре АМВ-400 на частотах 400,16 и 100,6 МГц соответственно; значения химических сдвигов в δ -шкале измерены относительно сигнала ТМС.

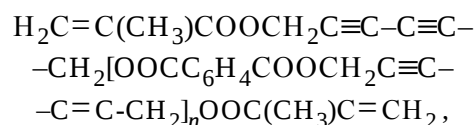
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Массовый состав конечных полученных продуктов МГД-и-Ф и МГД-о-Ф был выявлен методом гель-хроматографического анализа (табл. 1). Как следует из таблицы, продукт не является монодисперсным, как этого и следовало ожидать для метода неравновесной конденсационной теломеризации вследствие протекания конкурирующих реакций ГД+ХАМК, ГД+ДХАФ и НО-содержащих интермедиатов (НОИМ) с этими хлорангидридами. Реакция протекает через образование комплексов $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}^-$ (I) и $\text{Cl}^-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CON}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$ (II), взаимодействующих с ГД и НОИМ. Скорость ре-

Т а б л и ц а 1

Молекулярный состав продукта

<i>n</i>	<i>M</i>	МГД-и-Ф	МГД-о-Ф
		% мас.	
0	246	8.6	11.0
1	486	32.9	28.6
2	726	29.5	26.5
3	966	17.2	17.7
4	1206	6.8	9.1
5	1446	3.2	4.5
>5	>1446	1.8	2.6

акции комплекса (I) с ГД и НОИМ выше скорости реакции комплекса (II) с ними, что и является причиной образования олигомеров с различной молекулярной массой (табл. 1), то есть образующийся в ходе реакции продукт — полидисперсный. Он имеет формулу, отражающую присутствие смеси олигомергомологов:



где *n* — коэффициент теломеризации. При *n* = 0 имеем мономер 1,6-диметакрилоилоксигекса-2,4-диин (МГАЦ), при *n* = 1 — целевой продукт МГД-и-Ф (или МГД-о-Ф), а при *n* > 1 — его теломергомологи (табл. 1). Теломергомологи укладываются на калибровочную зависимость $\lg M(V_R)$ (где V_R — объем элюирования в мл), описываемую уравнением Мура:

$$V_R = 41.2 - 6.3 \lg M \quad (\text{для МГД-и-Ф}),$$

$$V_R = 43.9 - 6.95 \lg M \quad (\text{для МГД-о-Ф}).$$

Дифференциальная кривая ММР имеет вид асимметричной мономодальной кривой с максимумом вблизи *M* = 480—490 г-моль как для МГД-и-Ф, так и для МГД-о-Ф и уширением со стороны более высоких значений *M*; для интегральных кривых ММР синтезированных продуктов характерен S-образный вид с одним перегибом в области *M* ~ 475—495 г-моль. Были проверены три способа влияния на молекулярный состав продукта порядка загрузки реагентов в реактор: первый — раздельное введение хлорангидридов кислот после загрузки других соединений; вто-

рой — к раствору ГД и триэтиламина прикапывали смесь хлорангидридов кислот; третий — в раствор вводили все реагенты, а затем триэтиламин. Установлено, что в зависимости от порядка загрузки реагентов молекулярный состав продукта изменяется (сдвиг в сторону образования менее или более высокомолекулярных теломергомологов) и, поскольку при первом способе его состав более оптимален, мы выбрали этот способ для синтеза.

Для продуктов найдено: $d^{20} = 1.192$ (МГД-и-Ф) и 1.2502 г/см³ (МГД-о-Ф), $n_D^{20} = 1.5422$ (МГД-и-Ф) и 1.559 (МГД-о-Ф); МГАЦ, один из компонентов, имеет $d^{20} = 1.09$ г/см³, $n_D^{20} = 1.521$; для МГД-и-Ф-1 оценка дала $d^{20} = 1.239$ г/см³, $n_D^{20} = 1.565$. Очевидны меньшие значения этих параметров для МГАЦ, что вполне естественно; оценочные значения этих показателей для МГД-и-Ф-1 отличаются от значений для продукта примерно на 3—5 %, что приемлемо.

ЯМР-исследование продуктов показало (табл. 2) соответствие молекулярного строения предполагавшемуся, соединения содержат метакрилатные, фталатные, сопряженные диацетиленовые и сложноэфирные группы. В случае ПМР-спектров сигнал протонов группы $-\text{OCH}_2$ сдвинут в

сторону низкого поля по сравнению с сигналом для его насыщенного аналога, а это обусловлено тем, что протоны группы CH_2 не компланарны с диацетиленовой группой, лежат в одной плоскости с карбонильной группой, то есть они более экранированы. Сигналы протонов H_A и H_B также сдвинуты в сторону низкого поля вследствие экранирующего действия диацетиленовой группы. Константы взаимодействия для них равны: $J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = 1.7$, $J_{\text{H}_\text{A}\text{CH}_3} = 1.7$, $J_{\text{H}_\text{B}\text{CH}_3} = 1.0$ Гц. Характер сигналов для СН-протонов фенильного ядра позволяет предположить сильное взаимодействие в этой системе.

Из ^{13}C -спектров следует, что сигнал $(-\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)$ сдвинут в сторону высокого поля. Фракционный состав анализируемых продуктов в ЯМР-спектрах проявляется в усложненной форме линий и их уширении вследствие влияния конформационных, стереохимических и других причин для образцов с набором теломергомологов. Область спектров ЯМР, отражающая химические сдвиги для ароматических углеродов МГД-и-Ф и МГД-о-Ф, как и ожидалось, отличается (орто- и мета-замещение). В табл. 2 указано орто- и мета-положение по отношению к $\text{C}_{\text{ар}}\text{COO}$. Для МГАЦ типичны спектры ^{13}C с δ 18.2 (CH_3), 52.5 ($-\text{OCH}_2$), 70.3 ($\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$), 73.7 ($-\text{C}\equiv$), 126.7 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 135.5 ($=\text{C}<$), 166.2 (COO) м.д., то есть наблюдаем (табл. 2) близкое сходство значений δ для одинаковых групп. Для МГД-и-Ф-1 оценочный ЯМР ^{13}C спектр содержит линии с δ 17.9 (CH_3), 53–53.7 (OCH_2), 69.8 ($\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$), 74.1–76.8 ($-\text{C}\equiv$), 125.4 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 133.6 ($=\text{C}<$), 128.4–132.9 (C_6H_4), 161.4 (COO фтал.) и 163.4 (COO мет.) м.д., что не сильно отличается от ЯМР ^{13}C спектра для смеси теломергомологов.

Неизвестны ОЭА типа $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCF}_2-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}=\text{CF}_2$ (по оценке $M = 498$ г-моль, $d^{20} = 1.682$ г/см³, $n_D^{20} = 1.377$, δ 77–79 ($\text{C}=\text{}$), 80.4–85.5 ($-\text{C}\equiv$), 111.5–133.2 (CF_3), 119.2–132.7 (OCF_2), 138.3–139.2 (CO), 151.3–165.8 ($\text{F}_2\text{C}=\text{}$), но от соединений подобного типа можно ожидать получения перспективных материалов.

Таким образом, метод конденсационной неравновесной теломеризации позволяет расширить ассортимент диаце-

Т а б л и ц а 2

^1H и ^{13}C химические сдвиги олигомеров бис(метакрилоил-окси-1-гекса-2,4-дин-6-окси)-изо-фталонил и бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-дин-6-окси)-орто-фталонил

$\delta^1\text{H}$, м.д.		Группа	$\delta^{13}\text{C}$, м.д.		Группа
МГД-и-Ф	МГД-о-Ф		МГД-и-Ф	МГД-о-Ф	
1.93	1.93	$\alpha-\text{CH}_3$	18.26	18.63	$\alpha-\text{CH}_3$
4.91	4.91	OCH_2 мет	52.9	53.3	OCH_2 фтал
5.15	5.51	OCH_2 фтал	53.71	54.42	OCH_2 мет
5.7	5.7	H_A	70.42	71.15	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$
6.11	6.11	H_B	75.33	75.53	$-\text{C}\equiv$
7.65	7.63	$\text{H}_{\text{ар.мета}}$	126.85	126.92	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$
8.21	7.72	$\text{H}_{\text{ар.2 орто}}$	129.91	132.42	$\text{C}_{\text{ар. мета}}$
8.55	—	$\text{H}_{\text{ар.1 орто}}$	130.27	—	$\text{C}_{\text{ар. 1 орто}}$
			131.21	133.14	$\text{C}(\text{COO})$
			135.13	130.43	$\text{C}_{\text{ар. 2 орто}}$
			136.58	136.99	$=\text{C}<$
			165.38	166.93	$\text{C}=\text{O}_{\text{фтал}}$
			166.87	167.22	$\text{C}=\text{O}_{\text{мет}}$

тиленсодержащих ОЭА, но при этом следует иметь в виду, что эти продукты будут полидисперсны ($M_w/M_n = 1.3—1.4$).

РЕЗЮМЕ. Виявлено наявність молекулярно-масового розподілу для сполук біс(метакрілоїлокси-1-гекса-2,4-діін-6-окси)-ізо-фталойлу (МГД-і-Ф) і -орто-фталойлу (МГД-о-Ф), синтезованих методом нерівноважної конденсаційної теломеризації. Встановлено фізичні характеристики і ЯМР-сигнали одержаних продуктів.

SUMMARY. Molecular weight distribution has been disclosed for bis(methacryloyloxy-1-hexa-2,4-dien-6-oxo)-iso-phthaloyl (MHD-y-P) and -orthophthaloyl (MHD-o-P) compounds synthesized by nonequilibrium condensation telomerization; the physical characteristics and NMR signals of the obtained products have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королёв Г.В. Полиэфир-акрилаты. -М.: Наука, 1967.
2. Сивергин Ю.М. Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений. -М.: ВИНТИ, 1980. -Т. 13. -С. 242—285.
3. Сивергин Ю.М. Олигофиракрилаты (методы получения). -М., 1979. -Деп. в ВИНТИ, № 3398-79.
4. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.
5. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигофир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
6. А.с. № 1419098. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
7. А.с. № 1408793. -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
8. Pat. USA. N 5248748. -Опубл. 28.09.1993.
9. Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Павлова О.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -32А, № 2. -С. 280—285.
10. Сивергин Ю.М., Оськина О.Ю., Кочервинский В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -305, № 2. -С. 379—382.
11. Оськина О.Ю., Усманов С.М., Сивергин Ю.М. // Журн. физ. химии. -1990. -64, № 8. -С. 2209—2215.
12. Sivergin Yu.M., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al. // Plaste u. Kautschuk. -1991. -38, № 7. -S. 231—235.
13. Сивергин Ю.М., Нижегородов В.В., Оськина О.Ю. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1992. -34А, № 2. -С. 37—44.
14. Ломакин С.М., Павлова О.В., Сивергин Ю.М. // Хим. физика. -1993. -12, № 10. -С. 1393—1398.
15. Оськина О.Ю., Кузнецов Ю.Л., Сивергин Ю.М. // Там же. -1993. -12, № 11. -С. 1482—1487.
16. Lomakin S.M., Os'kina O.Yu., Sivergin Yu.M. et al. // Polymer degradation and Stability. -1992. -37. -P. 2317—2321.
17. Kato J., Kuroda Y., Nakamura K. // Kobunshi Ronbunshu. -1990. -47, № 12. -P. 997—1000.
18. Fomina I., Fomin S., Ogawa T. // Polym Bull. -1995. -34, № 5/6. -P. 547—554.
19. Сивергин Ю.М., Киреева С.М., Усманов С.М. Тепловое расширение олигоэфир(мет)акрилатов и трехмерных полимеров на их основе. -СПб.: Химиздат, 2011.
20. Hwang J.S., Ogawa T. // Polym Bull. -1990. -23, № 2. -P. 239—245.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН, Москва

Поступила 25.04.2014