

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 81
май
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколлегии

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ОГУРОК В.М., СІРИЙ С.А. Нове в хімії ацетиленсульфонів 3

Неорганічна та фізична хімія

СУСЛОВ О.М., ДУРИЛІН Д.О., ОВЧАР О.В., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В., БОВТУН В., КЕМПА М., БЕЛОУС А.Г. Синтез, структура та властивості тонких плівок $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, отриманих золь-гель методом 12

САФ'ЯНОВА І.С., ВАКАРОВ С.В., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А., ФРИЦЬКИЙ І.О. Новий регіоселективний літій-промотований метод синтезу комплексоутворюючих лігандів на основі дієстерів 2,5-піридиндикарбонових кислот 17

ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В., ГАЙДАЙ Я.М., РУСАКОВА І.В., МАКОГРИК Т.О., ГРИГОРАЩЕВА І.М. Синтез, фізико-хімічні властивості комплексів $Gd(III)$ і $Dy(III)$ з етилендіаміндіяктарною кислотою 22

НЕЧИПОРЕНКО Г.В., ЗІНЧЕНКО В.Ф., ДИШЛЕВА Л.Ф., СТОЯНОВА І.В., ДОГА П.Г. Спектроскопічне дослідження впливу середовища на характер взаємодії CeF_3 і EuF_2 з розтопом $NaNO_3-KNO_3$ 31

СЕМУСЬО Н.З., ЛУЦИШИН Ю.Я., ПУКАС С.Я., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Нові тератричні алюмогерманіди зі структурою типу $Tb_2NiAl_4Ge_2$ 36

Електрохімія

ДАНИЛОВ М.О., СЛОБОДЯНЮК І.О., РУСЕЦЬКИЙ І.А., ДОВБЕШКО Г.І., КОЛБАСОВ Г.Я. Отримання графеноподібних матеріалів для електродів хімічних джерел струму 41

ПАНОВ Е.В., МІЛОВАНОВА О.І., МАЛЬОВАНІЙ С.М. Фізико-хімічні властивості наноструктур SnO_2/MoO_3 , синтезованих у розплаві KNO_3 47

Хімія високомолекулярних сполук

ЧОРНА В.М., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., ГОРБАТЕНКО О.М. Вплив полібутадієну різної молекулярної маси на кінетику адсорбції полідиметилсилоксану з розчинів їх сумішей 54

ГАЙСІН Ф.Р., КІРЕЄВА С.М., СІВЕРГІН Ю.М., УСМАНОВ С.М. Топологічні характеристики одиничного тривимірного структурного елементу. Чисельний експеримент 62

Содержание

Колонка редколлегии

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ОГУРОК В.М., СІРИЙ С.А. Новое в химии ацетиленсульфонов 3

Неорганическая и физическая химия

СУСЛОВ А.Н., ДУРИЛИН Д.А., ОВЧАР О.В., ТРАЧЕВСКИЙ В.В., БОВТУН В., КЕМПА М., БЕЛОУС А.Г. Синтез, структура и свойства тонких пленок $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, полученных золь-гель методом 12

САФЬЯНОВА И.С., ВАКАРОВ С.В., ВАРЗАЦКИЙ О.А., ФРИЦКИЙ И.О. Новый региоселективный литий-промотированный метод синтеза комплексообразующих лигандов на основе диэфиров 2,5-пиридиндикарбоновых кислот	17
ТРУНОВА Е.К., ШОВКОВА А.В., ГАЙДАЙ Я.М., РУСАКОВА Н.В., МАКОТРИК Т.А., ГРИГОРАШЕВА И.М. Синтез, физико-химические свойства комплексов Gd(III) и Dy(III) с этилендиаминдиантарной кислотой	22
НЕЧИПОРЕНКО А.В., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ДЫШЛЕВА Л.Ф., СТОЯНОВА И.В., ДОГА П.Г. Спектроскопическое исследование влияния среды на характер взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом $NaNO_3-KNO_3$	31
СЕМУСЬО Н.З., ЛУЦИШИН Ю.А., ПУКАС С.Я., ТОКАЙЧУК Я.А., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Новые тетраэдрические алумогерманиды со структурой типа $Tb_2NiAl_4Ge_2$	36

Электрохимия

ДАНИЛОВ М.О., СЛОБОДЯНИУК И.А., РУСЕЦКИЙ И.А., ДОВБЕШКО Г.И., КОЛБАСОВ Г.Я. Синтез графеноподобных материалов для электродов химических источников тока	41
ПАНОВ Э.В., МИЛОВАНОВА О.И., МАЛЕВАННЫЙ С.М. Физико-химические свойства наноструктур SnO_2/MoO_3 , синтезированных в расплаве KNO_3	47

Химия высокомолекулярных соединений

ЧОРНАЯ В.Н., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., ГОРБАТЕНКО А.Н. Влияние полибутадие-на различной молекулярной массы на кинетику адсорбции полидиметилсилоксана из раство-ров их смесей	54
ГАЙСИН Ф.Р., КИРЕЕВА С.М., СИВЕРГИН Ю.М., УСМАНОВ С.М. Топологические характерис-тики единичного трехмерного структурного элемента. Численный эксперимент	62

Contents

Editorial board's column

SHERMOLOVICH Yu.G., OGUROK V.M., SIRYI S.A. New in the chemistry of acetylene sulfones	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

SUSLOV A.N., DURILIN D.A., OVCHAR O.V., TRACHEVSKII V.V., BOVTUN V., KEMPA M., BELOUS A.G. Synthesis, structure and properties of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ thin films obtained by sol-gel technology	12
SAFYANOVA I.S., VAKAROV S.V., VARZATSKII O.A., FRITSKII I.O. A new lithium-promoted re-gioselective synthetic method for complexing ligands based on diesters of 2,5-pyridinedi-carboxylic acids	17
TRUNOVA Ye.K., SHOVKOVA G.V., GAIDAI Ya.M., RUSAKOVA N.V., MAKOTRYK T.A., GRIGORASHEVA I.M. Synthesis, physico-chemical properties of Gd(III) and Dy(III) complexes with ethylenediamine-disuccinic acid	22
NECHIPORENKO A.V., ZINCHENKO V.F., DYSHLEVA L.F., STOYANOVA I.V., DOGA P.G. Spectroscop-ic study of influence of medium on character of CeF_3 and EuF_2 interaction with $NaNO_3-KNO_3$ melt	31
SEMUSO N.Z., LUTSYSHYN Yu.Ya., PUKAS S.Ya., TOKAYCHUK Ya.A., GLADYSHEVSKII R.Ye. New quaternary alumogermanides with the structure type $Tb_2NiAl_4Ge_2$	36

Electrochemistry

DANILOV M.O., SLOBODYANYUK I.A., RUSETSKII I.A., DOVBESHKO G.I., KOLBASOV G.Ya. Synthe-sis of graphene materials for electrodes of chemical power sources	41
PANOV E.V., MILOVANOVA O.I., MALIOVANYI S.M. Physicochemical properties of SnO_2/MoO_3 nanostructures synthesized in the KNO_3 melt	47

Chemistry of High-Molecular Compounds

CHORNAYA V.N., MENZHERES G.Ya., TODOSIYCHUK T.T., GORBATENKO A.N. The influence po-lybutadiene of various the molecular mass on kinetics adsorption of polydimethylsiloxane from the solutions of their mixtures	54
GAISIN F.R., KIREYEVA S.M., SIVERGIN Yu.M., USMANOV S.M. Topological characteristics of an individual three-dimensional structure element. Numerical experiment	62

Химия сульфонов принадлежит к одной из наиболее изученных областей сераорганической химии. Особое место в ней занимают сульфоны, атом серы в которых связан с алкенильными или алкинильными заместителями. Электроноакцепторная сульфонильная группа способна эффективно стабилизировать α -карбанионный центр, благодаря чему карбанионы, образующиеся в результате присоединения нуклеофилов по C–C-кратной связи, могут реагировать с разнообразными электрофильными реагентами. Большинство примеров синтетического использования ацетиленсульфонов основано на реализации именно таких реакций сопряженного присоединения по кратной связи под влиянием сульфонильной группы. В настоящем обзоре внимание в основном уделено известным за последние 15 лет реакциям ацетиленсульфонов, приводящим к получению биологически активных органических молекул сложной структуры.

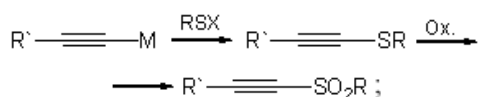
УДК 547.305.2 + 547.314.2

Ю.Г.Шермолевич, В.М.Огурок, С.А.Сирый НОВОЕ В ХИМИИ АЦЕТИЛЕНСУЛЬФОНОВ

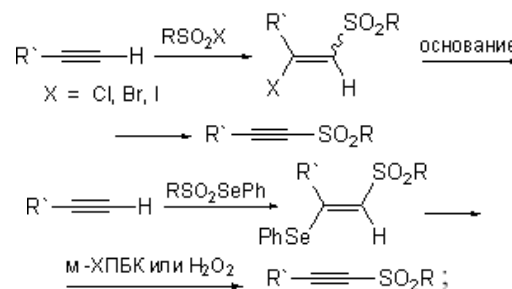
Обобщены и систематизированы литературные данные по химии сульфонов, содержащих ацетиленовый фрагмент у атома серы, начиная с 2001 года. Наряду с рассмотрением новых методов синтеза этих соединений, особое внимание в обзоре уделено возможностям использования ацетиленсульфонов в органическом синтезе для получения биологически активных органических молекул сложной структуры.

Линейная геометрия молекулы ацетилена и ее электронные свойства, обусловленные наличием sp -гибридизованных атомов углерода, обеспечивают разнообразную реакционную способность ацетиленов и способствуют многочисленным использованиям этих соединений в органической химии. Одним из интенсивно изучаемых типов ацетиленов являются соединения, в которых один или оба sp -углеродных атома связаны с электроноакцепторными заместителями и, в том числе, сульфонильной группой. В течение последних десятилетий химия сульфонов различных типов была подробно описана в ряде обзоров [1–9], но базовые химические свойства и методы получения ацетиленсульфонов были рассмотрены только в обзоре [1]. Основными методами синтеза ацетиленсульфонов, отмеченными в нем, являются:

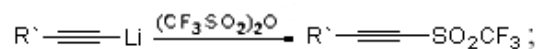
– окисление ацетиленсульфидов



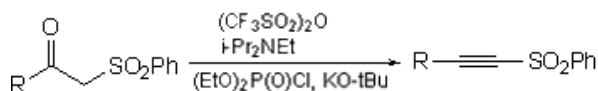
– реакция СН-ацетиленов с сульфонил галогенидами и эфирами селеносульфокислот



– синтез из ацетиленидов

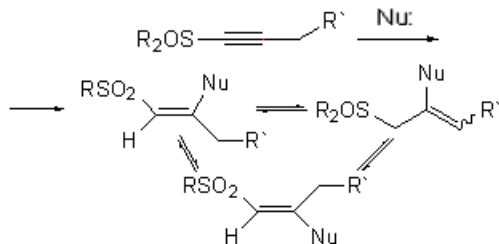


– синтез из β -кетосульфонов



Среди рассмотренных в обзоре [1] химических свойств ацетиленсульфонов одним из наиболее изученных является сопряженное присоеди-

нение C,N,O,S- нуклеофилов, которое протекает обычно как анти-присоединение и приводит к образованию цис-продуктов (цис- по отношению к остатку нуклеофила и сульфогруппы). Первоначально образующийся продукт часто изомеризуется в более стабильный транс-изомер.



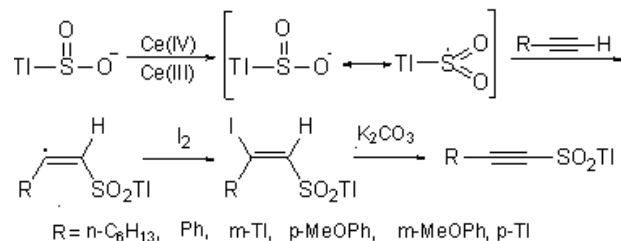
Известны реакции [2+2]-, [2+3]- и [2+4]-циклоприсоединения ацетиленсульфонов, а также их радикального замещения и присоединения.

Характерной особенностью всех описанных в обзоре [1] реакций является то, что, за небольшим исключением, при их проведении применяют простые по строению реагенты. Это позволило выяснить основные закономерности осуществления таких реакций и создать основу для прогнозирования возможных результатов реакций с реагентами более сложного строения.

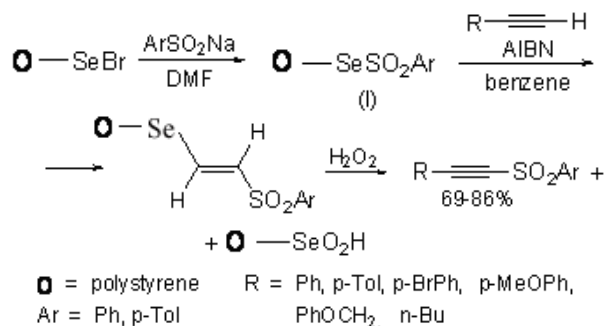
В настоящем обзоре обобщены данные по новым методам синтеза и реакциям ацетиленсульфонов, начиная с 2001 года. Особое внимание нами уделено вопросу применения ацетиленсульфонов для синтеза веществ с потенциальной биологической активностью.

Синтезы ацетиленсульфонов

Новый метод синтеза ацетиленсульфонов, основанный на присоединении сульфидов и иодид-аниона к алкинам под действием церий аммоний нитрата, учитывая экспериментальную простоту и мягкие условия проведения, может стать хорошей альтернативой существующим методам [2]. Сульфонильный радикал, образующийся при реакции сульфидата с церий аммоний нитратом, присоединяется к ацетилену с формированием радикала, который, в свою очередь, улавливается молекулярным иодом. Последний образуется рекомбинацией радикалов иода. Элиминирование молекулы иодистого водорода приводит к соответствующему ацетилену-

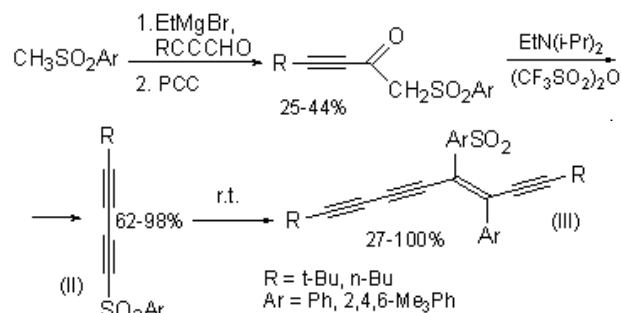


Твердофазную методологию синтеза, основанную на использовании реагентов, нанесенных на полимерную матрицу, с успехом применили для синтеза ацетиленсульфонов из селеносульфонатов на полистирольной матрице (I) [3].



Этот новый реагент использовали для катализируемого AIBN радикального присоединения к ацетиленам с последующим получением ацетиленсульфонов.

Первые сульфонил-1,3-бутадиины (II) были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы в работе [4]:

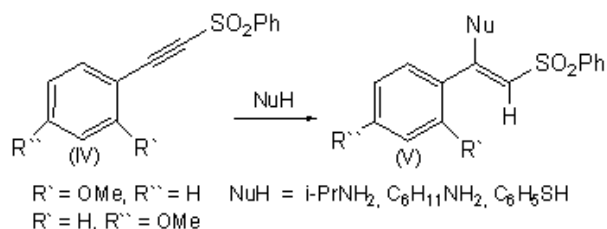


Интересным свойством этих соединений является легкая димеризация с образованием триацетиленовых производных нового типа (III).

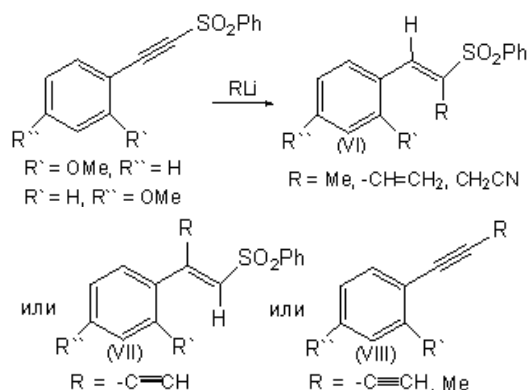
Синтезы на основе ацетиленсульфонов

Синтезы, основанные на реакции сопряженного присоединения нуклеофилов по ацетиленовой связи. Подробное изучение реакций метоксизаме-

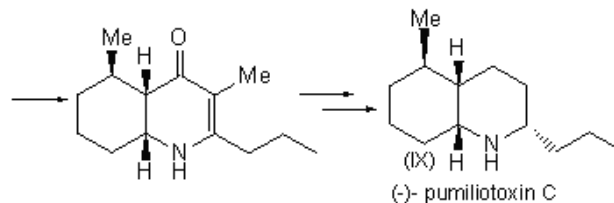
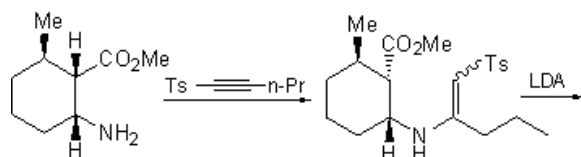
щенных фенилацетиленов (IV) с нуклеофилами различной природы показало, что только N,S,O-нуклеофилы образуют исключительно продукты сопряженного присоединения (V) [5]:



Более сложно протекают реакции этих ацетиленов с C-нуклеофилами. Так, MeLi, VinylMgBr, LiCH₂CN формируют продукты α-присоединения (VI), в то время как LiCCSiMe₃ реагирует по схеме β-присоединения, а проведение реакции при повышенной температуре приводит к продуктам замещения сульфонильной группы (VIII), по-видимому, через стадии α-присоединения — изомеризации (VII) и *транс*-элиминирования [5].

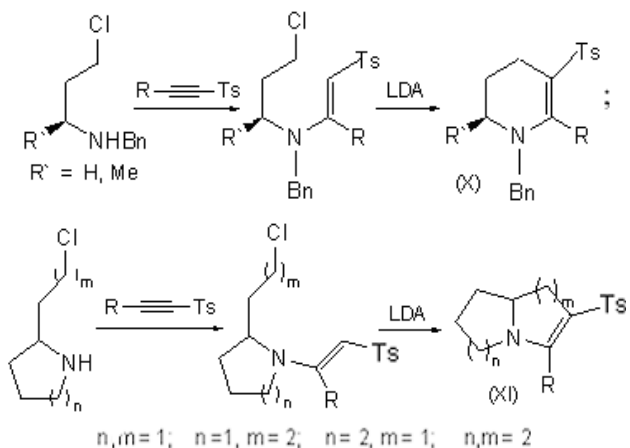
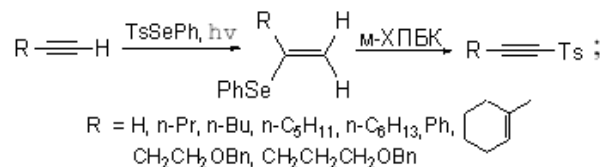


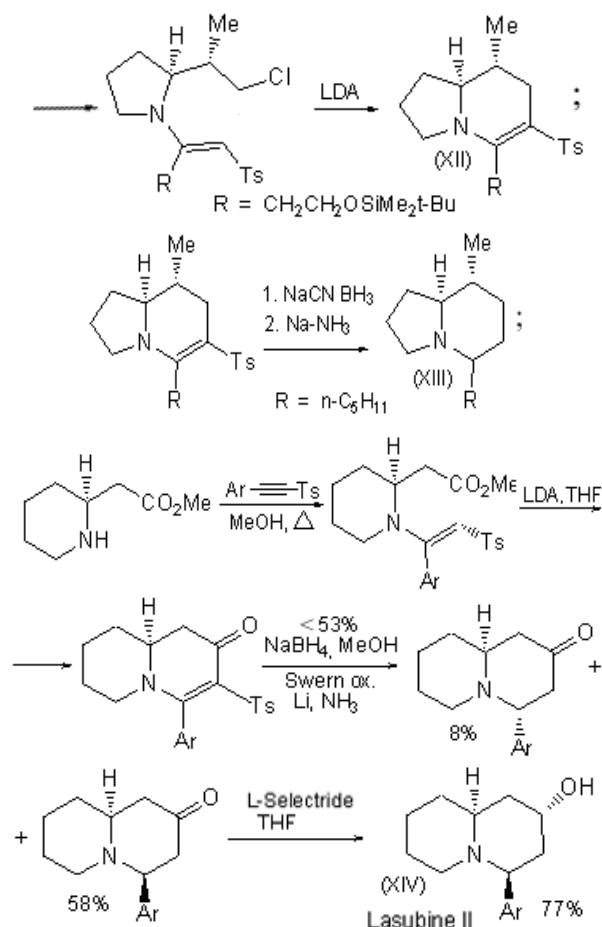
Суть нового синтетического подхода, основанного на использовании реакций сульфил-ацетиленов с нуклеофилами, состоит в том, что присоединение нуклеофила по тройной связи ацетиленсульфона приводит к образованию карбаниона, стабилизированного сульфонильной группой. Его последующая реакция с электрофильным реагентом дает возможность получать конечные продукты. Реализация такого подхода на примере внутримолекулярного ацилирования позволила синтезировать (-)-pumiliotoxin C (IX) [6]:



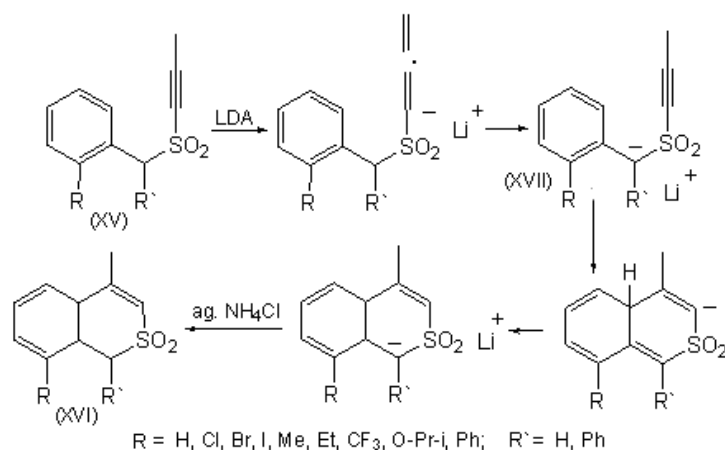
Продукты сопряженного присоединения β-или γ-хлораминов ациклического или циклического строения к ацетиленсульфонам превращаются в циклические соединения (X–XII) после обработки сильным основанием с последующим внутримолекулярным алкилированием соответствующего винильного карбаниона. Полученные енаминосульфоны могут быть стереоселективно восстановлены и десульфонилированы.

Если использовать хлоралкиламины из хиральных аминокислот или других энантиочистых прекурсоров, то можно получить в результате оптически чистые амины. Авторы работы [6] продемонстрировали такую возможность на примере синтеза алкалоидов (-)-индолизидинов (XIII). Аналогичный подход был использован авторами [7] для стереоселективного синтеза хинолизидинового алкалоида (-)-lasubine II (XIV):

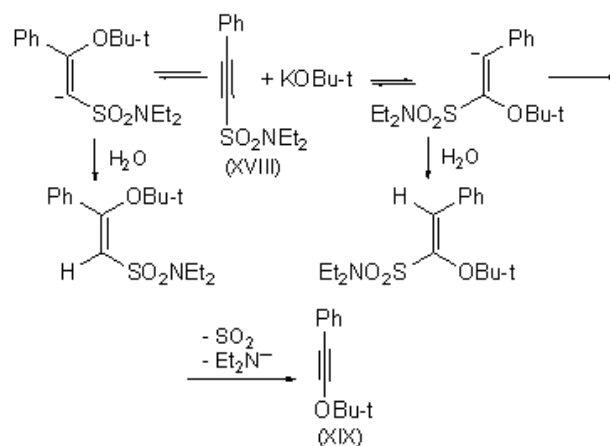




Недавно было сообщено о новом превращении бензил-1 алкинилсульфона (XV) в 1Н-2-бензотиопиран-S,S-диоксид (XVI), протекающем при действии на ацетилен сильного основания. Ключевой стадией реакции, по-видимому, является превращение бензильного карбаниона (XVII) [8]:

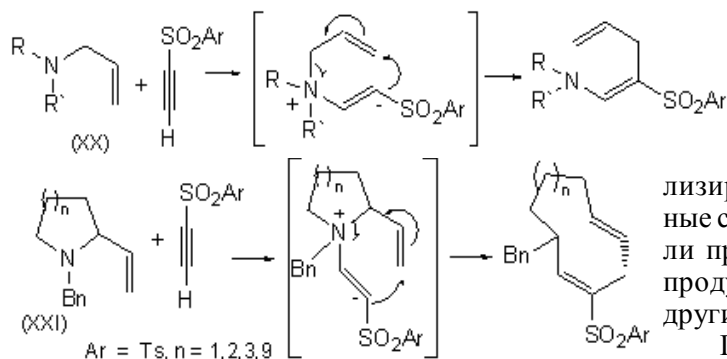


Интересный пример синтетического использования ацетиленсульфонов приведен в работе [9]. Новый метод синтеза трет-бутил-этинильного эфира (XIX), основанный на одnoreакторном процессе нуклеофильного присоединения трет-бутилата калия к ацетиленсульфамиду (XVIII) и последующего элиминирования фрагмента Et_2NSO_2 , позволил получить это соединение с высоким выходом:

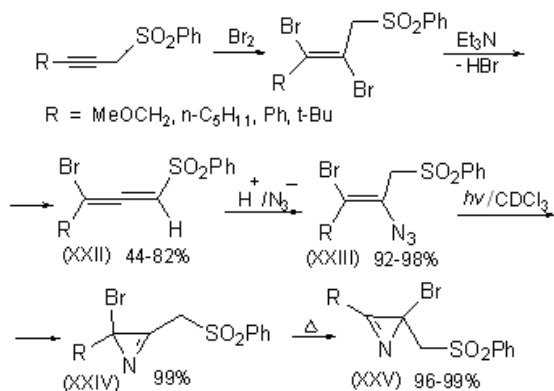


Авторы особо отмечают уникальную роль противоиона калия, предполагая, что он может координировать с сульфонамидным или с алкинным фрагментом или с бензольным кольцом и активировать нуклеофильную атаку алкоксианиона на молекулу ацетилена. Во всяком случае, аналогичная реакция не происходит при замене катиона калия катионом другого металла в алкоголяте трет-бутанола.

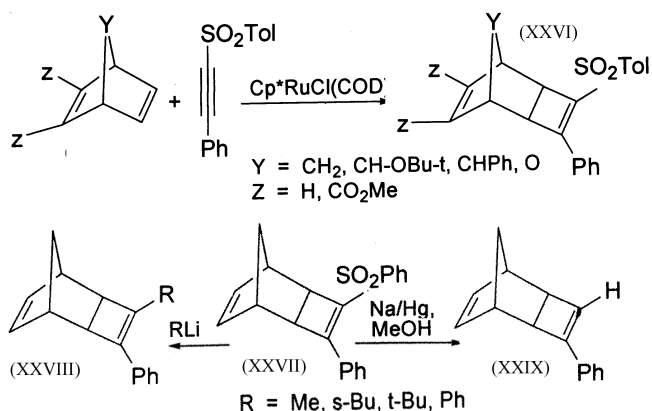
Сопряженное присоединение ациклических третичных аллиламинов (XX) и циклических третичных (R)виниламинов (XXI) к ацетиленсульфону приводит к промежуточному образованию цвиттер-ионных интермедиатов, которые подвергаются спонтанной перегруппировке аза-Коупа [10]. В случае циклических (R)винилпирролидинов (XXI) процесс сопровождается расширением цикла и, таким образом, является новым методом синтеза 9- и 17-членных циклических аминов. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку азотсодержащие гетероциклы среднего и большого размеров широко распространены в природе и проявляют интересные биологические свойства.



Среди возможностей синтетического применения ацетиленсульфонов, основанных на присоединении электрофильных реагентов по С–С-тройной связи, следует отметить синтез алленил бромидов (XXII) [11]. Присоединение гидразоновой кислоты к этим бромидам дает производные 1-азидо-2-бромэтена (XXIII). Фотолиз последних приводит к получению 2-бromo-2H-азиринов (XXIV, XXV) нового типа:



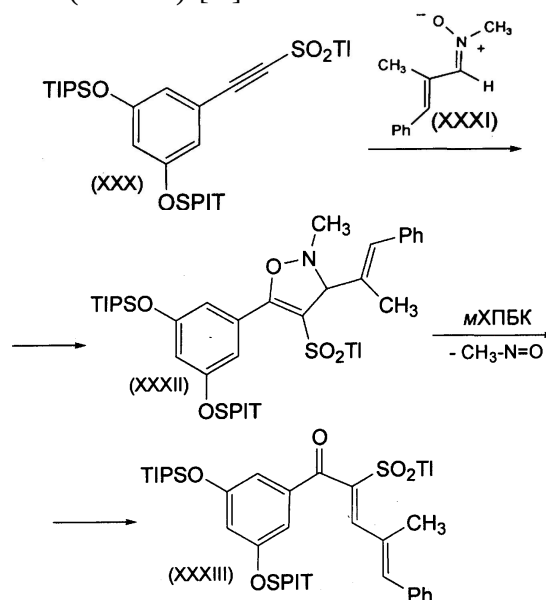
Синтезы, основанные на реакциях циклоприсоединения. [2+2]-Циклоприсоединение, катализируемое солями переходных металлов, ши-



роко применяется для получения циклических соединений сложного строения. В работе [12] было исследовано [2+2]-циклоприсоединение ацетиленсульфонов к бициклическим алкенам (XXVI), катализируемое комплексом рутения. Синтезированные сульфонилодержащие аддукты (XXVII) были превращены в различные полициклические продукты (XXVIII), (XXIX), получение которых другими методами проблематично.

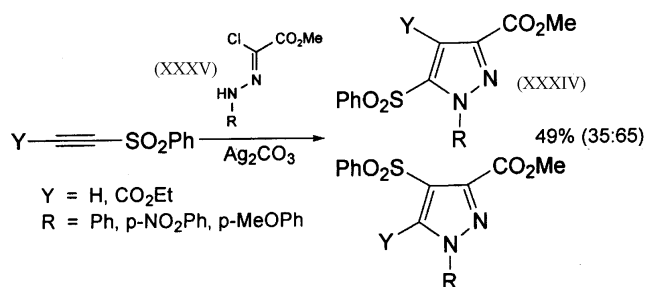
Представители практически не изученного ранее типа гетероциклов — бис(триазоло)пирозинов — синтезированы из сульфонилозамещенных пропаргилазидов в результате двойного [3+2]-циклоприсоединения [13]. Обработка пропаргилазидов основаниями в присутствии метанола приводит к 1-азидо-2-метоксиэтенам. Эти вирилазиды нового типа, в свою очередь, могут быть использованы в органических синтезах, например, для получения азиридинов нового типа.

Методология, основанная на [3+2]-циклоприсоединении, успешно применена для реакции сульфонилацетилена (XXX) с нитроном (XXXI). Образующийся изооксазолин (XXXII) в результате окисления теряет нитрозометан и превращается в соответствующее производное дивинилкетона (XXXIII) [14]:

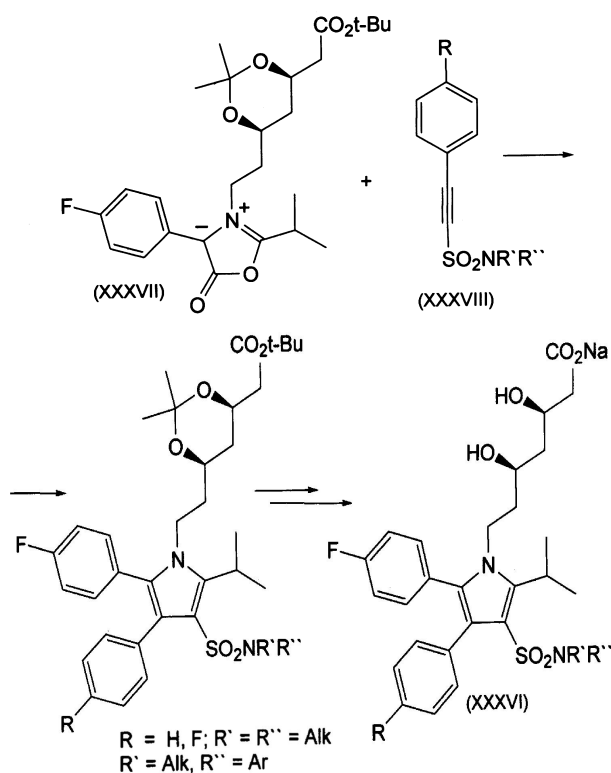


Эффективная методология региоконтролируемого синтеза пиразолов (XXXIV) на основе реакции [3+2]-циклоприсоединения С-карбоксиметил-N-арилнитрилиминов (XXXV) и ацети-

ленсульфонов предложена в работе [15]. Особый интерес представляет возможность использования сложноэфирной группы для получения библиотек потенциально биологически активных пиразолов.

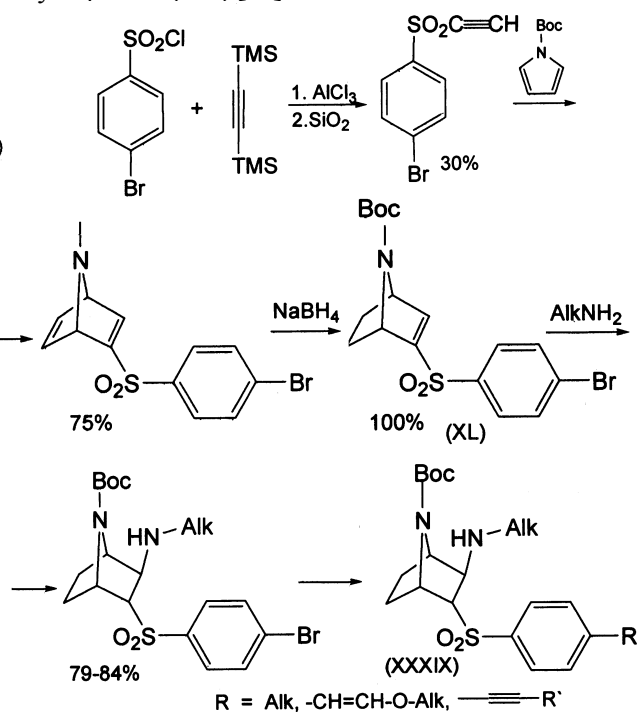


В основу синтеза новых производных 4-сульфамойлпиррола (XXXVI), являющихся эффективными статинами (ингибиторами ко-энзим А редуктазы), была положена реакция [3+2]-циклоприсоединения производного оксазола (XXXVII) и ацетилена (XXXVIII), замещенного сульфонамидной группой [16]:



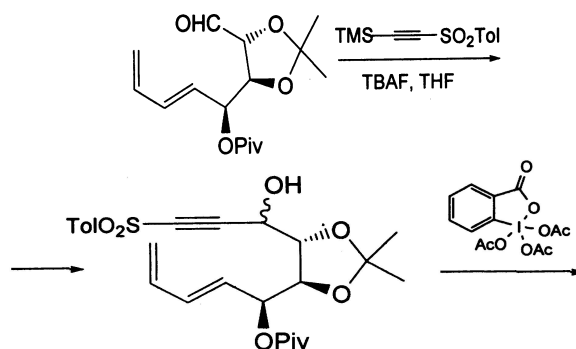
В процессе поиска новых антималярийных препаратов был разработан метод синтеза новых производных 7-азабициклопептанов (XXXIX), основанный на реакции Дильса-Альдера арилсуль-

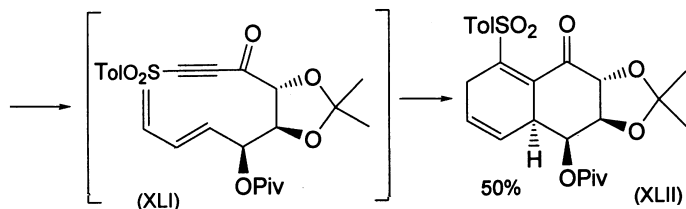
фонилацетиленов с ацилированным пирролом и последующим высоко диастереоселективным присоединением аминов к бициклическим винил-сульфонам (XL) [17].



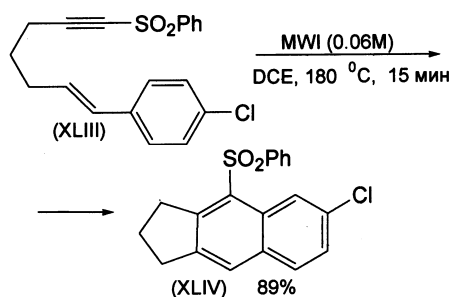
Исследования *in vitro* показали, что полученные соединения являются потенциальными ингибиторами таких малярийных протеаз, как плазмепсины (plasmepsins).

Внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера арилсульфонилалкинонов (XLI) происходит с высокой степенью диастереоселективности и приводит к образованию веществ (XLII), являющихся важными исходными в синтезах природных соединений со структурой ароматических поликетидов [18]:

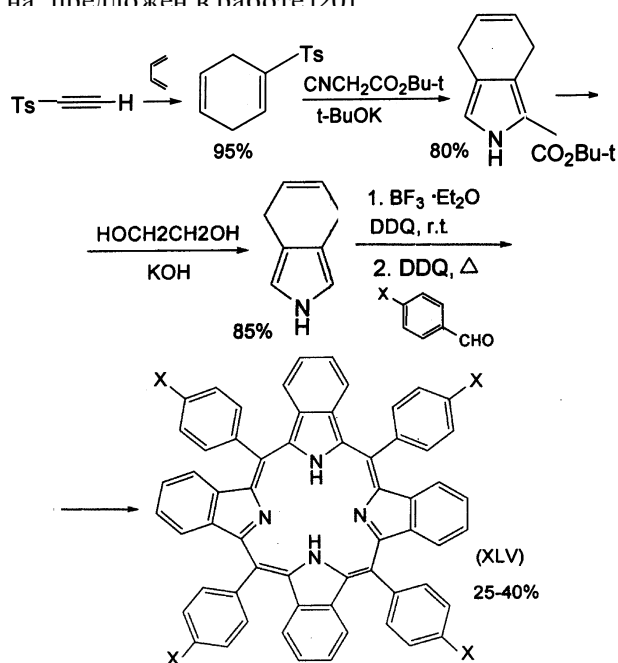




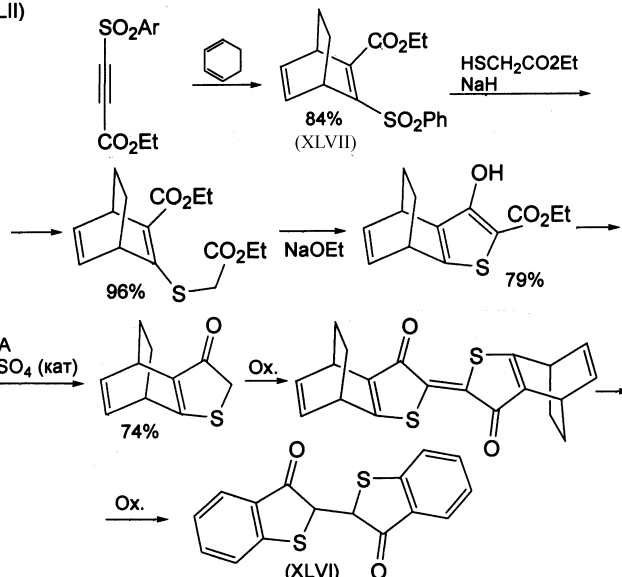
Интересная разновидность реакции Дильса-Альдера, основанная на использовании производных стирила (XLIII) как диеновой компоненты и сульфонилацетилена как диенофила, представлена в работе [19]. При микроволновом активировании и в окислительных условиях реакция приводит к образованию производного циклопента[*b*]нафталина (XLIV). Соединения такого типа ранее описаны не были.



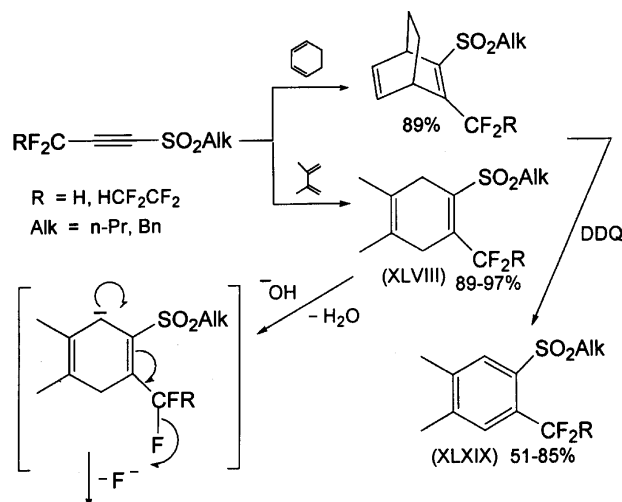
Новый метод синтеза тетраарилтетрабензопорфиринов (XLV), позволяющий получить эти соединения в несколько стадий из тозилацетилена, предложен в работе [20].

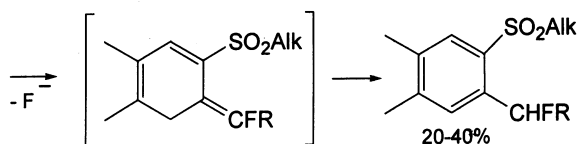


Оригинальный метод синтеза тиоиндиго (XLVI), приведенный в работе [21], основан на синтезе производного бицикло[2,2,2]октадиена (XLVII) из ацетиленсульфона и циклогексадиена:

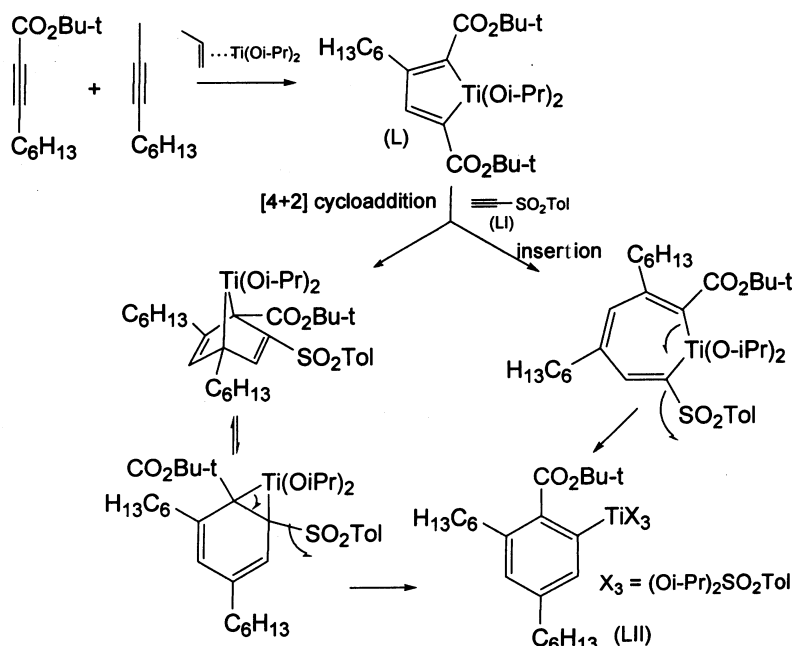


Единственное, имеющееся в литературе сообщение о синтезе и свойствах ацетиленсульфонов, содержащих полифторалкильный заместитель у *sp*-гибридизованного углерода, посвящено реакции Дильса-Альдера этих соединений. Данная реакция является эффективным способом получения 1-сульфонил-2-полифторалкилциклоалкенов (XLVIII), окисление которых приводит к образованию соответствующих ароматических соединений (XLXIX) [22]:

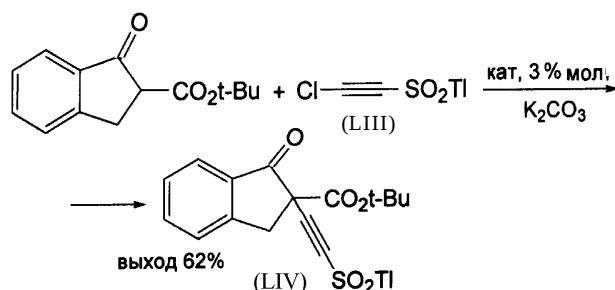




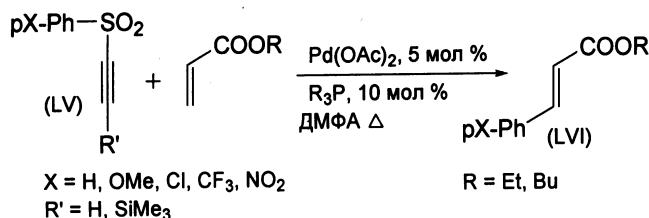
Другие реакции ацетиленсульфонов. Первый пример реакции Реппе, которая привела к синтезу титансодержащего ароматического соединения, описан в работе [23]. Диалкоксититан-нациклопентадиен (L), образующийся из молекул двух разных ацетиленов и соединения двухвалентного титана, реагирует с этинилтолилсульфоном (LI), давая ароматическое соединение (LII):



Активированный сульфонильной группой α -хлорацетилен (LIII) вступает в реакцию нуклеофильного замещения с α -кетоефирами и 3-ацилоксииндолами, катализируемую хиральными соединениями, с образованием ацетиленсодержащих продуктов (LIV) с высокой степенью энантиоселективности [24]:



Ацетиленсульфоны (LV) реагируют с алкил-акрилатами по типу реакции Хека с передачей арильной группы молекуле акрилата и образованием эфиров коричневых кислот (LVI) [25]:



Таким образом, рассмотренные в обзоре даньствуют, что химия ацетиленсульфоно развивается. В последнее десяти- с поиском новых и усовершенство- стных методов синтеза этих соеди- зное внимание уделяется изучению й их использования в органичес- ком синтезе. Интерес исследователей вызван, в первую очередь, способ- ностью тройной связи углерод–угле- род вступать в реакции присоеди- нения и циклоприсоединения бла- годаря электроноакцепторному влия- нию сульфонильной группы. Это сво- йство ацетиленсульфонов является ключевым при разработке методов синтеза биологически активных со- единений, что является одной из ос- новных задач современной органи- ческой химии.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено і систематизовано літературні дані за останні 15 років з хімії сульфонів, що містять ацетиленовий фрагмент біля атома сірки. Поряд з описом нових методів синтезу цих сполук основна увага приділяється можливостям використан- ня ацетиленсульфонів в органічному синтезі для от- римання біологічно активних органічних молекул складної будови.

SUMMARY. Literary data for the last 15 years on chemistry of sulfones containing acetylene fragment near sulfur atom have been summarized and systematized. Alongside with consideration of new synthesis methods for these compounds, the major attention in the review was paid to the possibilities of acetylenesulfones usage as “building blocks” in organic synthesis for obtaining biologically active organic molecules of more complicated structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Back T.G.* // *Tetrahedron*. -2001. -**57**, № 25. -P. 5263—5301.
2. *Nair V., Augustine A., Suja T.D.* // *Synthesis*. -2002. -№ 15. -P. 2259—2265.
3. *Qian H., Huang X.* // *Tetrahedron Lett.* -2002. -**43**, № 6. -P. 1059—1061.
4. *Yoshimatsu M., Oh-Ishi K., Tanabe G., Muraoka O.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. -2002. -№ 12. -P. 1413—1416.
5. *Cheng C. Y., Isobe M.* // *Tetrahedron*. -2011. -**67**, № 51. -P. 9957—9965.
6. *Back T.G., Nakajima K.* // *J. Org. Chem.* -2000. -**65**, № 15. -P. 4543—4552.
7. *Back T.G., Hamilton M.D.* // *Org. Lett.* -2002. -**4**, № 10. -P. 1779—1781.
8. *Hossain M.S., Schwan A.L.* // *Ibid.* -2011. -**13**, № 19. -P. 5330—5333.
9. *Gray V.J., Slater B., Wilden J.D.* // *Chem. Eur. J.* -2012. -**18**, № 49. -P. 15582—15585.
10. *Weston M.H., Nakajima K., Back T.J.* // *J. Org. Chem.* -2008. -**73**, № 12. -P. 4630—4637.
11. *Fotsing J.F., Banert K.* // *Synthesis*. -2006. -№ 2. -P. 261—272.
12. *Riddell N., Tam W.* // *J. Org. Chem.* -2006. -**71**, № 5. -P. 1934—1937.
13. *Fotsing J.F., Banert K.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2005. -№ 17. -P. 3704—3714.
14. *He W., Herrick I.R., Atesin T.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2008. -**130**, № 3. -P. 1003—1011.
15. *Chandanshive J.Z., Bonini B.F., Gentili D. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2010. -№ 33. -P. 6440—6447.
16. *Park W.K.C., Kennedy R.M., Larsen S.D. et al.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2008. -**18**, № 3. -P. 1151—1156.
17. *Zurcher M., Hof F., Barandum M. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2009. -№ 11. -P. 1707—1719.
18. *Kim K., Maharoof U.S.M., Raushel J., Sulikowski G.A.* // *Org. Lett.* 2003. -**5**, № 16. -P. 2777—2780.
19. *Gao P., Tsao H.N., Gratzel M., Nazeeruddin M.K.* // *Ibid.* -2012. -**14**, № 17. -P. 4430—4433.
20. *Filatov M.A., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2007. -№ 21. -P. 3468—3475.
21. *Uno H., Moriyama K., Ishikawa T. et al.* // *Tetrahedron Lett.* -2004. -**45**, № 49. -P. 9083—9086.
22. *Bouillon J.P., Musyanovich R., Portella C., Shermolovich Yu.* // *Eur. J. Org. Chem.* -2001. -№ 19. -P. 3625—3629.
23. *Suzuki D., Urabe H., Sato F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2001. -**123**, № 32. -P. 7925—7926.
24. *Poulsen T.B., Bernardi L., Aleman J. et al.* // *Ibid.* -2007. -**129**, № 2. -P. 441—449.
25. *Ruano J.L. G., Aleman J., Paredes C.G.* // *Org. Lett.* -2006. -**8**, № 13. -P. 2683—2686.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступила 21.01.2015

УДК 546.431'824'814

О.М.Суслов, Д.О.Дурилін, О.В.Овчар, В.В.Трачевський, В.Бовтун, М.Кемпа, А.Г.Білоус
**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$,
ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Одержано наночастки та плівкові матеріали на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) з використанням золь-гель технології. Досліджено процеси, що відбуваються при формуванні золь-гель розчинів, запропоновано моделі будови координаційних полімерів, які при цьому утворюються. Показано, що тверді розчини BZT як в порошковому, так і в плівковому вигляді утворюються в одну стадію при відносно низьких температурах. Плівки BZT ($0.3 \leq x \leq 0.5$) у НВЧ-діапазоні (14 ГГц) демонстрували діелектричну проникність в межах $\epsilon = 200\text{—}500$ та діелектричні втрати $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

ВСТУП. Розвиток сучасної техніки зв'язку вимагає пошуку нових функціональних матеріалів, зокрема нелінійних діелектриків, електрофізичні властивості яких можна змінювати шляхом прикладання зовнішнього електричного поля зміщення [1]. Нелінійні діелектрики знаходять широке застосування при розробці електрокермованих компонентів радіотехніки, конденсаторів зі змінною ємністю, динамічних оперативних запам'ятовуючих пристроїв [1–3]. Такі матеріали повинні мати високі значення діелектричної проникності (ϵ), низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta$) та характеризуватися високим значенням відносного коефіцієнта нелінійності ($n_R = 1 - \epsilon(E)/\epsilon(0)$, де $\epsilon(0)$ та $\epsilon(E)$ — величини діелектричної проникності без і в присутності прикладеного зовнішнього електричного поля) [3]. На сьогоднішній день нелінійні діелектрики розробляють у вигляді об'ємної кераміки, а також товстих і тонких плівок на основі сегнетоелектричних твердих розчинів $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) [2, 3]. Однак об'ємні матеріали на основі твердих розчинів $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ характеризуються відносно високими діелектричними втратами в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні ($\text{tg}\delta \approx 10^{-2}\text{—}10^{-1}$), при цьому втрати в тонких плівках можуть значно зростати, що суттєво обмежує їх використання в техніці [3].

Відомо, що перспективні нелінійні діелектрики можуть бути розроблені на основі сегнетоелектричних твердих розчинів титанату цирконату барію $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) [4, 5]. У літературі представлено інформацію про можливість

зниження діелектричних втрат у BZT при збільшенні вмісту цирконію в даному твердому розчині [6]. Також автори цієї роботи досліджували релаксаційні властивості (зміщення температури переходу сегнетоелектрик—параелектрик в область високих температур при підвищенні частоти вимірювання) твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, що проявляються в даній системі при $x > 0.2$. Однак більшість існуючих даних про систему $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ відносяться до твердих розчинів з низьким вмістом цирконію ($x \leq 0.2$), а нелінійні та діелектричні властивості матеріалів на основі системи BZT при $x > 0.2$ мало досліджені. Крім того, в літературі недостатньо інформації про отримання плівкових матеріалів на основі BZT золь-гель методами, про формування розчинів для нанесення плівок, мало вивченими є хімічні процеси, що при цьому відбуваються, практично відсутні дані про електрофізичні властивості таких плівок у надвисокочастотному діапазоні.

Мета даної роботи — отримання тонких плівок на основі твердих розчинів BZT з відносно високим вмістом цирконію ($0.3 \leq x \leq 0.5$) золь-гель методом (варіант Печіні), дослідження хімічних перетворень, що протікають під час формування золь-гель розчину для нанесення плівок, фазових перетворень при формуванні твердих розчинів BZT, фазового складу, мікроструктури та електрофізичних характеристик плівок.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використані BaCO_3 марки ос.ч., розчини діацетилацетонатдізопропілату

титану (VI) в ізопропанолі, тетрапропілату цирконію (VI) в пропанолі, лимонна кислота (СА, $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$), етиленгліколь (EG) (х.ч.) і “льодяна” оцтова кислота кваліфікації х.ч. як компонент 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 цирконату барію до гелю полімерної матриці додавали розчини діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі, тетрапропілату цирконію (VI) та ацетат барію, одержаний розчиненням карбонату барію в оцтовій кислоті. Легкі компоненти реакційної суміші видаляли випаровуванням з піролізом сухого залишку при 400 °С. Продукти перетворень після прожарювання в інтервалі температур 500—1000 °С були об'єктами подальших досліджень.

Даний гель використовували для отримання тонких плівок, які наносили методом спіно-котінгу на попередньо очищені сірчаною кислотою підкладки з полікристалічного Al_2O_3 . Термообробку плівок проводили двома методами — з малою швидкістю нагріву та термоудар. За першим методом плівки після нанесення висушували при 200 °С, після чого піддавали термообробці при різних температурах зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв. При термоударі свіжонанесену плівку поміщали на розігріту поверхню, при цьому швидкість нагрівання становила 100—500 °С/хв. Термообробку здійснювали при 600 °С протягом 30 хв.

Хімічні процеси, що відбуваються при формуванні полімерних золь-гель розчинів, вивчали методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) (Spectrum 100, Perkin-Elmer) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^{13}C Avance 400, Bruker). Отримані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGDТА92 Setaram). Фазовий склад продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4); мікроструктуру порошків — методом електронної мікроскопії (ТЕМ, SELMI ПЕМ-125К). Діелектричні характеристики плівок у НВЧ-діапазоні встановлювали резонансними методами, описаними в роботі [7].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем відбувається реакція поліконденсації з утворенням по-

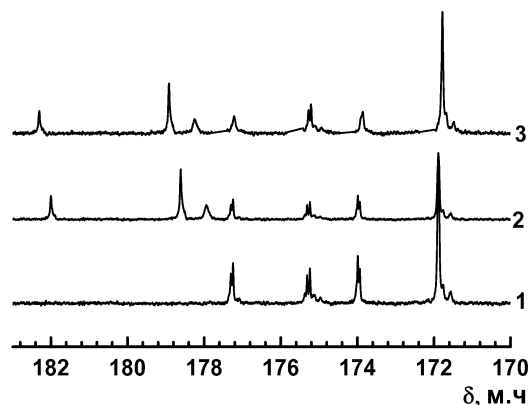


Рис. 1. ЯМР ^{13}C спектри полімерної матриці (1) та продуктів її взаємодії зі сполуками металів: титану (IV) (2) та цирконію (IV) (3).

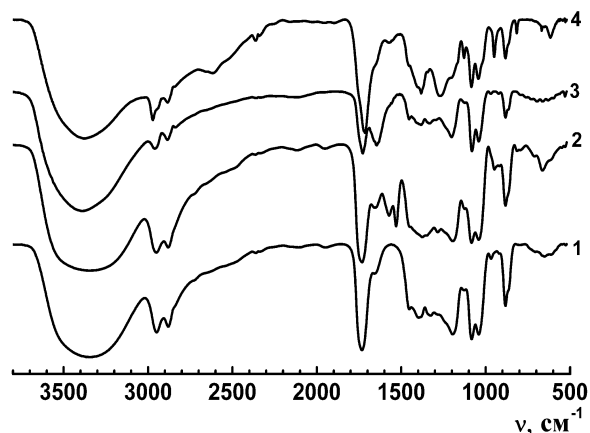


Рис. 2. ІЧ-спектри полімерної матриці до (1) та після введення сполук металів: титану (IV) (2), цирконію (IV) (3) і барію (4).

лімерів трьох типів — двох лінійних полімерів та одного розгалуженого [8, 9]. При введенні в полімерну матрицю сполук титану (IV) та цирконію (IV) на спектрі ЯМР ^{13}C спостерігається зміщення сигналу від четвертинного атома карбону в бік слабкого поля (рис. 1, крива 2), що свідчить про утворення координаційного зв'язку між іонами цирконію і титану та зазначеною карбоксильною групою полімеру. Утворення координаційного полімеру підтверджується також даними ІЧ-спектроскопії: при введенні сполук титану (IV) та цирконію (IV) спостерігаються смуги поглинання при 1605 і 1400 cm^{-1} (ν_{as} (COO^-) і ν_{s} (COO^-)), що відповідають системам з валентним коливанням груп COO^- , координованих до іонів металів Ti^{4+} та Zr^{4+} (рис. 2, криві 2,3). В той же час введення іонів барію в полімерний гель не при-

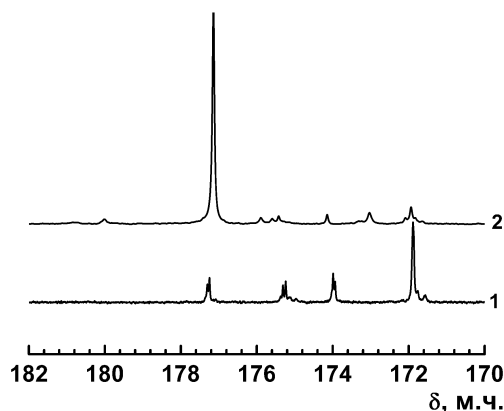


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектри полімерної матриці до (1) та після введення іонів барію (2).

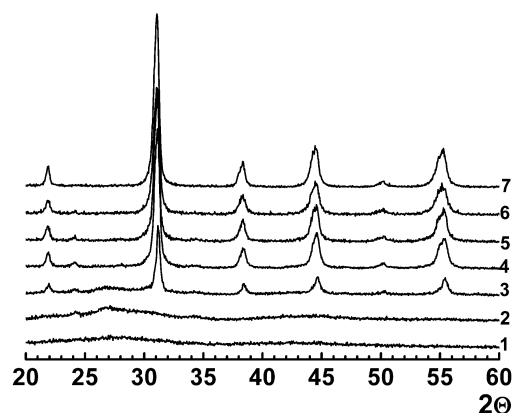
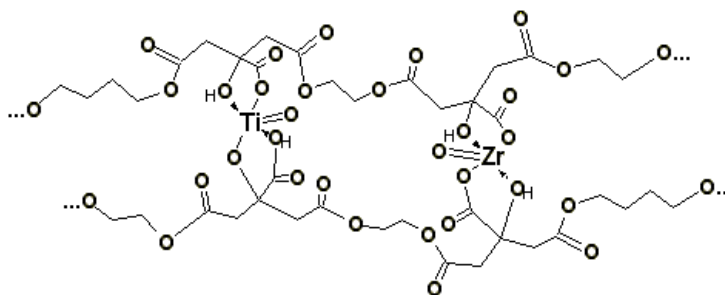
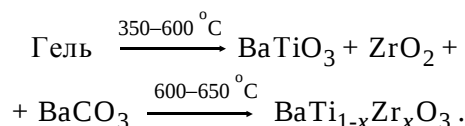


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми порошку $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ після піролізу (1) та прожарювання при 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6), 1000 °C (7).

вело до помітних змін спектру ЯМР ^{13}C полімерної матриці (рис. 3, крива 2) та не відобразилося на ІЧ-спектрах (рис. 2, крива 4), тобто іони барію не беруть участі в утворенні координаційного полімеру, а перебувають у розчині. В результаті можна запропонувати гіпотетичну модель будови координаційного полімеру, що утворюється при формуванні золь-гель розчину:



Отриманий золь-гель розчин упарювали, піддавали спершу піролізу, потім прожарювали при різних температурах та досліджували фазовий склад. Згідно з результатами РФА, утворення твердого розчину BZT починається при температурі 600 °C (рис. 4). Цей процес може бути описаний наступною схемою реакцій:



Одержаний гель використовували для нанесення плівок. Згідно з даними РФА (рис. 5), утворення твердого розчину у плівковому вигляді починається при температурі 600 °C.

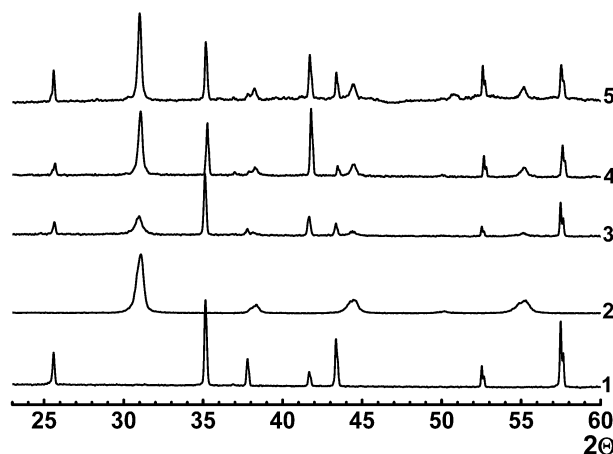


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), золь-гель порошку після прожарювання при 1000 °C (2) і тонкі плівки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.4$), прожарені при 600 (3), 950 (4) і 1100 °C (5).

Досліджено вплив режиму термообробки на щільність плівок. Показано, що після повільної термообробки плівки характеризуються наявністю значної кількості пор та тріщин (рис. 6), в той же час застосування термоудару дозволяє отримувати плівки вищої щільності — з меншою кількістю пор та тріщин. Це може бути пояснено явищем ізотермічної перекристалізації, яке полягає в стрімкій агрегації та зростанні кристалітів твердого розчину при швидкому нагріванні, що сприяє утворенню більш однорідної плівки [10]. Одержані плівки мали товщину 300–450 нм.

Діелектричні властивості плівок ви-

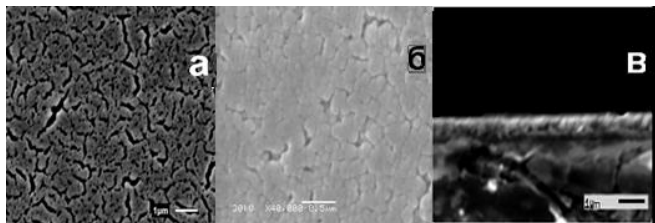


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, отриманих при повільній термообробці (а), з використанням термоудару (б) та зламу плівки (в).

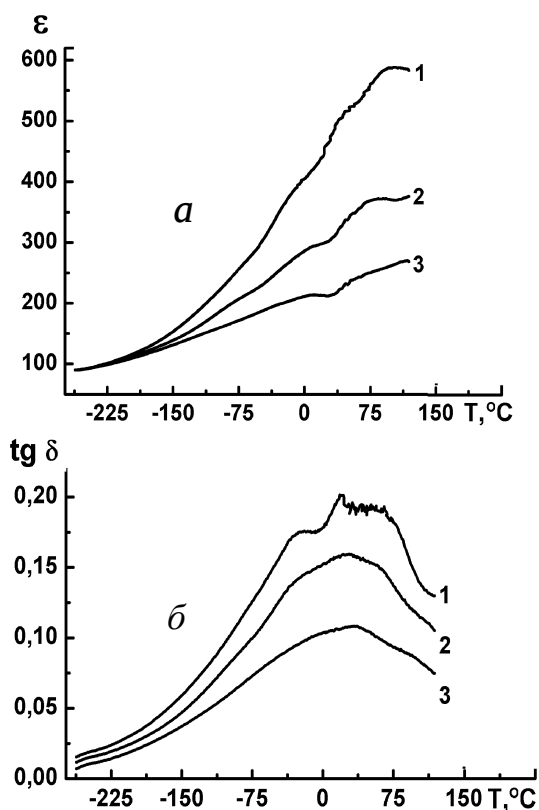


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності (а) й тангенса діелектричних втрат тонких плівок на основі $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ (1), $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ (2) $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (3) (б).

вчали в температурному діапазоні 10–400 К на частоті 14.3 ГГц. На рис. 7, а показано, що тонкі плівки на основі твердих розчинів BZT з x 0.3, 0.4 та 0.5 демонструють значення максимумів діелектричної проникності при 80–100 °С, а тангенс діелектричних втрат — в області кімнатної температури (рис. 7, б). Показано, що величина значення діелектричної проникності отриманих плівок досягає 200–500, тангенса ді-

електричних втрат — 10^{-2} – 10^{-1} . В той же час у літературі є відомості, що тонкі плівки подібного хімічного складу демонструють у радіочастотному діапазоні максимум діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат при –95 та –70 °С відповідно [6]. Ці дані свідчать про високий рівень релаксаційних властивостей твердих розчинів, що приводить до зміщення температури, при якій спостерігаються максимуми $\epsilon(T)$ та $\text{tg}\delta(T)$. Це може бути пояснено різницею в розмірах іонів Ti^{4+} та Zr^{4+} [11]. Таку особливість даного типу матеріалів потрібно враховувати при розробці на їх основі сегнетоелектриків та нелінійних діелектриків.

ВИСНОВКИ. Отримано порошки та ряд тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, де x 0.3, 0.4, 0.5, з використанням золь-гель методу (варіант Печіні). Було показано, що при формуванні золь-гель розчину відбувається взаємодія сполук титану (IV), цирконію (IV) та полімерної матриці з утворенням координаційних сполук. Запропоновано гіпотетичну модель будови координаційних сполук, що при цьому утворюються. Виявлено, що іони Ba^{2+} участі в комплексоутворенні не беруть. Показано, що утворення твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ як у плівковому, так і у порошковому вигляді починається при температурі 600 °С і проходить в одну стадію. Досліджено вплив режимів термообробки на мікроструктуру плівок. Показано, що використання термоудару дозволяє отримувати щільні тонкі плівки (товщина 300–450 нм). Вивчено діелектричні властивості плівкових матеріалів у надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц). Вони демонструють максимум діелектричної проникності при температурах 150–180 °С, максимум тангенса діелектричних втрат — при 20–50 °С. При кімнатній температурі значення діелектричної проникності досягають 200–500, тангенса діелектричних втрат — 10^{-2} – 10^{-1} . Виявлено, що одержані плівкові матеріали характеризуються яскраво вираженими релаксаційними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Получены наночастицы и пленочные материалы на основе твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) с использованием золь-гель технологии. Исследованы процессы, происходящие при формировании золь-гель растворов, предложены модели строения образующихся при этом координационных

полімерів. Показано, що тверді розчини BZT і в порошковому, і в плівочному вигляді утворюються в одну стадію при відносно низьких температурах. Отримані плівки BZT ($0.3 \leq x \leq 0.5$) в СВЧ-діапазоні (14 ГГц) демонстрували діелектричну проникність в області $\epsilon = 200\text{—}500$ і діелектричні втрати $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

SUMMARY. Nanoparticles and thin film materials based on $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) solid solutions with use sol-gel technology have been obtained. The process of sol-gel solutions formation has been investigated. Probable structure of the coordination polymers formed during sol-gel solutions formation has been offered. The solid solutions BZT have been sown to form at relatively low temperatures. Obtained BZT ($0.3 \leq x \leq 0.5$) films demonstrated at microwave frequency range (14 GHz) dielectric permittivity $\epsilon = 200\text{—}500$ and dielectric losses $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, Київ
Інститут фізики Чеської академії наук, Прага

ЛІТЕРАТУРА

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1–2. -P. 5–66.
2. Gao L., Zhai J., Yao X. // J. Ceram. Int. -2008. -**34**, № 4. -P. 1023–1026.
3. Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 6–7. -P. 2655.
4. Bera J., Rout S.K. // J. Mater. Lett. -2005. -**59**, № 1. -P. 135–138.
5. Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 12. -P. 8085.
6. Dixit A., Majumder S.B., Katiyar R.S. // J. Mater. Science. -2006. -**41**, № 10. -P. 87–96.
7. Rui-hong Liang, Xian-lin Dong, Ying Chen et al. // J. Ceram. Int. -2007. -**33**, № 6. -P. 957–961.
8. Суслів О.М., Кобилянська С.Д., Трачевський В.В., Білоус А.Г. // Укр. хім. журн. -2014. -**80**, № 9. -С. 21–25.
9. Kakihana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**, № 1. -P. 7–55.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидної хімії. -Л.: Хімія, 1984.
11. Суслів А.Н., Дурилін Д.А., Овчар О.В. і др. // Неорг. матеріали. -2014. -**50**, № 11. -С. 1216–1221.

Надійшла 09.02.2015

І.С.Саф'янова, С.В.Вакаров, О.А.Варзацький, І.О.Фрицький**НОВИЙ РЕГІОСЕЛЕКТИВНИЙ ЛІТІЙ-ПРОМОТОВАНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ
КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ ЛІГАНДІВ НА ОСНОВІ ДІЕСТЕРІВ
2,5-ПІРИДИНДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

Відкрито нову іон-промотовану регіоселективну реакцію активації алкоксикарбонільної групи в положенні 2 діестерів піридин-2,5-дикарбонівих кислот, що призводить до утворення 5-алкоксикарбоніл-2-піридингідроксамової кислоти, 5-алкоксикарбоніл-2-піридинкарбонівих кислот та їх гідразидів. Отримано серію продуктів регіоселективного заміщення і встановлено їх будову. Розроблено препаративні методики синтезу похідних несиметрично заміщених 2,5-піридиндикарбонівих кислот, а саме їх гідразидів та гідроксамових кислот, що є перспективними лігандами для синтезу поліядерних металокомплексів та металокраунів. Запропоновано механізм літій-промотованої реакції регіоселективного синтезу гідроксамових кислот та реакцій регіоселективного деалкілювання карбоксильних естерів у положенні 2 гетероциклу з формуванням естерів 2-піридинкарбонівих кислот.

ВСТУП. Гідроксамові кислоти (ГК) або N-гідроксиаміди з загальною формулою $R-CO-NR-OH$ є похідними амідів та характеризуються слабкими кислотними властивостями. Завдяки наявності хелатоутворюючої групи ГК здатні формувати хелатні комплекси, а наявність трьох донорних атомів та можливість координувати від одного до трьох металоцентрів гідроксаматним аніоном в якості місткового ліганду забезпечують можливість утворення поліядерних, супрамолекулярних комплексів та координаційних полімерів [1–17]. Гідроксамові кислоти застосовуються в аналітичній хімії, для екстракції та фотоспектрометричного визначення металів, у флотаційній технології збагачення руд [8]. Останнім часом серед ГК знайдено біологічно активні речовини — антималярійні [18] та цитостатичні протипухлинні агенти [19, 20]. Ці сполуки набули популярності в біонеорганічній хімії, в якості лігандів, що здатні інгібувати металоензими, для синтезу біологічно активних металокомплексів та біоміметиків — аналогів ферохромів, сидерофорів (що переносять біометали в організмі).

В останні роки підвищений інтерес до ГК обумовлений можливістю їх використання в якості варіабельних місткових лігандів для синтезу поліядерних сполук із заданою будовою та визначеною супрамолекулярною топологією, для створення нових матеріалів, молекулярних магнетиків, зокрема металокраунів (МС) [6, 9, 11, 13, 14, 17].

Для супрамолекулярної реакції синтезу металокраунів потрібні ліганди зі специфічною молекулярною будовою, що забезпечує утворення двох металохелатних циклів, що суміжно зв'язані донорною поліуклеюючою групою. Серед таких лігандів найбільш перспективними є функціоналізовані ГК з додатковими донорними центрами в α - або β -положеннях, наприклад, *o*-піколінгідроксамова кислота. На основі цього ліганду отримано серію гетерополіядерних 15-МС-5 комплексів, в яких іони міді (II), цинку (II) та нікелю (II) формують металомакроциклічний каркас, а іони лантанодів (III), ртуті (II), срібла (I) чи натрію (I) займають ендоециклічну порожнину макроциклу [21–24].

Мета даної роботи — отримання функціоналізованих аналогів 2-піколінгідроксамової кислоти, що містять, окрім гідроксаматної групи в положенні 2, алкоксикарбоксильні та карбоксиамідні групи в положенні 5 гетероциклу. Ці сполуки є перспективними для синтезу функціоналізованих металокраунів, що представляють інтерес для дослідження біологічної активності.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Найбільш вживаним методом одержання гідроксамових кислот є реакція взаємодії естерів карбонівих кислот з гідроксиламіном у присутності гідроксидів калію або натрію [25]. При спробі отримати 2,5-піридиндігідроксамову кислоту за вказаною нижче методикою, виходячи зі сполуки I, нами було отримано суміш

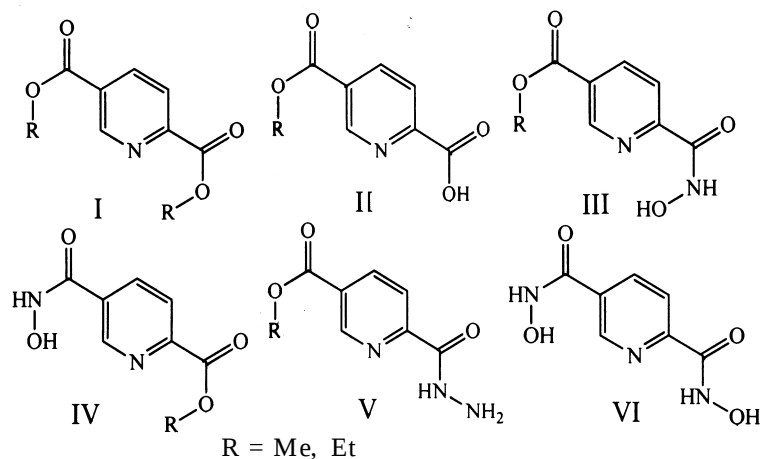


Схема 1.

цільового продукту та продуктів гідролізу діефіру та ізомерних моногідроксамових кислот (II–IV, VI), що неможливо розділити (схема 1). Незважаючи на різну реакційну здатність алкоксикарбонільних груп діетилового ефіру 2,5-піридиндикарбонової кислоти, навіть при реакції з стехіометричною кількістю гідроксиламіну за відсутності лужного каталізу, утворювалась суміш вихідної сполуки, ізомерних 2,5-піридинмоногідроксамових кислот та 2,5-піридиндигідроксамової кислоти (I, III–IV, VI), яку важко розділити. Тому перед нами постала задача пошуку реакції амідування цієї сполуки в α -положенні гетероциклу. Для регіоселективної активації алкоксикарбонільної групи найбільш раціональним здавалось використання можливості хелатуючої координації вихідної сполуки з жорсткими іонами металів (схема 2). Тому ми провели

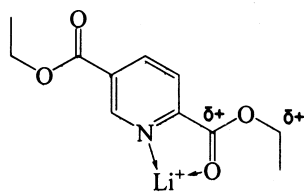


Схема 2.

дослідження реакції амідування діетилового ефіру 2,5-піридиндикарбонової кислоти під дією гідроксиламіну та гідразину в присутності хлориду літію в різних умовах.

Синтези здійснювали за наступними методами. Гідрохлорид гідроксиламіну (1.53 г, 22 ммоль) розчинили у 20 мл абсолютного етанолу,

до отриманого розчину при охолодженні до 0°C додали етанольний розчин етилату натрію (2.99 г, 44 ммоль). Утворений осад хлориду натрію відфільтрували, до фільтрату додали етиловий естер 2,5-піридиндикарбонової кислоти (2.23 г, 10 ммоль). Одержану гомогенну суміш протягом декількох годин перемішували при кімнатній температурі. Поступово випадав біло-жовтий осад, який відфільтрували, промили етанолом, розчинили у воді (25 мл) і підкислили розведеною (1:1) соляною кислотою до pH 3–4. Осад знову відфільтрували, промили водою та висушили на повітрі. В результаті інтерпретації ^1H ЯМР спек-

тру продукту було зроблено висновок, що отримано суміш 2,5-піридиндигідроксамової кислоти, продуктів гідролізу діефіру та ізомерних моногідроксамових кислот, яку важко розділити.

Метилловий естер 2-гідразо-5-піридиндикарбонової кислоти. До суміші 10 мл піридину та безводного хлориду літію (0.438 г, 10.3 ммоль) при перемішуванні та нагріванні (70 – 75°C) додали 2,5-піридиндиметилловий ефір (2 г, 10.3 ммоль) та гідразин гідрохлорид (0.915 г, 13.2 ммоль). Суміш залишили перемішуватися при нагріванні протягом 5 год. Осад відфільтрували. Преципітат промили МТБЕ та перекристалізували з води. Отримано кристалічний осад. Вихід 62 %.

Знайдено, %: C 49.19, H 4.71, N 21.35. $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$. Розраховано, %: C 49.23, H 4.65, N 21.53. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.ч.: 1.420 (т, 3H), 4.413 (кв, 1H), 4.579 (м, 2H), 8.121 (д, 1H), 8.418 (д, 1H), 9.084 (уш.с, 1H).

Метилловий естер 5-карбокси-2-піридиндикарбонової кислоти. До суміші 10 мл піридину та безводного LiCl (0.87 г, 20.6 ммоль) при перемішуванні та нагріванні (70 – 75°C) додали 2,5-піридиндиметилловий ефір (2.00 г, 10.3 ммоль) та гідроксиламін гідрохлорид (0.77 г, 11.3 ммоль). Реакційну суміш перемішували при нагріванні 5 год. Розчинник відігнали на роторному випарювачі, отриманий осад кілька разів перерозчинили у воді, яку відігнали на роторному випарювачі. Утворений загустівший продукт промили МТБЕ та перекристалізували з води. Одержано білий осад. Вихід 51 %.

Знайдено, %: C 53.11, H 3.73, N 7.35. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$. Розраховано, %: C 53.04, H 3.89, N 7.73.

^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.ч.: 1.425 (т, 3H), 8.100 (д, 1H), 8.430 (д, 1H), 9.091 (с, 1H), 12.070 (уш.с, 1H, OH).

До суміші 5 мл ДМФА та сухого LiCl (0.875 г, 20.6 ммоль) при перемішуванні додали 2,5-піридиндиметиловий ефір (2 г, 10.3 ммоль) та гідроксиламін гідрохлорид (0.859 г, 12.4 ммоль). Суміш залишили перемішуватися протягом 5 год при нагріванні ($70\text{--}75^\circ\text{C}$). Утворений осад перерозчинили у воді та відігнали на роторному випарювачі. Одержаний загустівший продукт розчинили у воді та проекстрагували МТБЕ. Через кілька годин випав білий осад. ^1H ЯМР спектр свідчить про отримання суміші продуктів гідролізу діефіру та ізомерних моногідроксамових кислот, яку важко розділити.

5-етоксикарбоніл-2-піридингідроксимова кислота. До суміші 15 мл піридину та безводного хлориду літію (1.15 г, 31 ммоль) при перемішуванні та нагріванні ($70\text{--}75^\circ\text{C}$) додали 2,5-піридиндіетиловий ефір (6.00 г, 27 ммоль) та гідроксиламін гідрохлорид (2.24 г, 32 ммоль). Через 15 хв до гомогенної суміші по краплинам додали Et_3N (9.41 мл, 59 ммоль), після чого спостерігалося утворення твердої фази. Реакційну суміш залишали перемішуватися при температурі 70°C протягом 4 год. Піридин з реакційної суміші відігнали на роторному випарювачі. Для повного видалення піридину одержаний осад розчинили у воді і воду відігнали на роторному випарювачі. Операцію повторили три рази. Сухий залишок розчинили при нагріванні (70°C) у 25 мл води та підкислили розведеною HCl (1:1) до pH 3–4. При охолодженні з розчину випадав осад, який перекристалізували з мінімальною кількістю води з додаванням 0.20–0.50 г іонообмінної смоли та висушили на повітрі. Вихід 71 %.

Знайдено, %: C 51.19, H 4.81, N 13.65. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Розраховано, %: C 51.43, H 4.80, N 13.33.

^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.ч.: 1.410 (т, 3H), 4.400 (м, 2H), 8.100 (д, 1H), 8.410 (д, 1H), 9.050 (с, 1H), 9.070 (уш.с, 1H, NH), 11.350 (уш.с, 1H, OH).

Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатору МОД-1106 фірми Carlo Erba Strumentazione. Спектри ЯМР на ядрах ^1H реєстрували при 293 K на імпульсному радіоспектрометрі Bruker AC-400 з робочою частотою 400.13 МГц для ядер ^1H . Для запису спектрів використовували розчини сполук у $\text{DMSO-}d_6$, внутрішній стандарт — ТМС. Хімі-

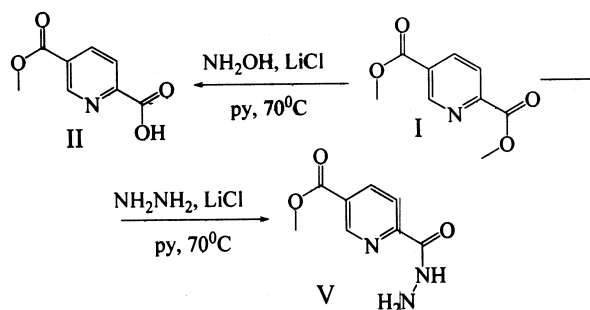


Схема 3.

чні зсуви виміряні в м.ч. у шкалі відносно ТМС.

Реакція диметилового естеру 2,5-піридиндикарбонової кислоти з гідрaziном у присутності хлориду літію (I) в середовищі піридину проходить регіоселективно з утворенням метилового естеру 2-гідразо-5-піридинкарбонової кислоти (схема 3, V). При взаємодії вихідного діефіру з гідроксиламіном за аналогічних умов регіоселективне заміщення положення 2 діефіру I не відбувається, а проходить реакція деметилування з утворенням метилового естеру 5-карбокси-2-піридинкарбонової кислоти (схема 3, II). Причиною може виступати проходження конкуруючої реакції вихідного діефіру з піридином, який атакує субстрат переважно по алкільному залишку діефіру з утворенням деметильованого продукту (II).

Ми спробували зменшити вплив реакції деметилування шляхом заміни розчинника на менш основний. Дійсно, реакція в ДМФА відбувається швидше, але її результатом є суміш ізомерних продуктів (I, III–IV), подібна до тієї, яку одержано в ході реакції з гідроксиламіном у присутності неорганічної основи. Це вказує на нівелювання активуючої дії іона літію (I), що можна пояснити стійкими сольватаційними комплексами розчинника з іоном літію (I).

При дослідженні впливу на проходження реакції основності реакційного середовища знайдено, що присутність сильної органічної основи спрямовує її в бік утворення 5-алкоксикарбоніл-2-піридингідроксимоваї кислоти (схема 4). Так, при додаванні до реакційного середовища екви-

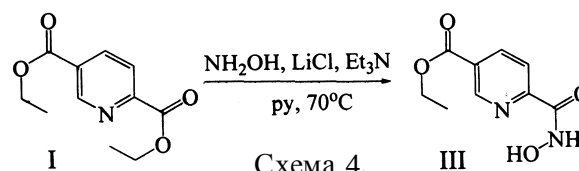
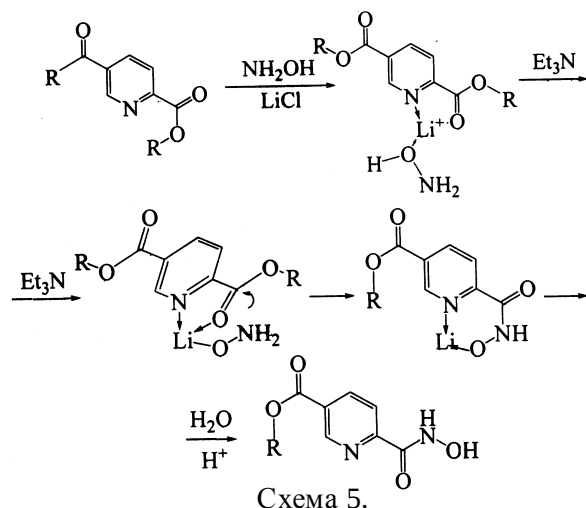


Схема 4.



валентної кількості триетиламіну було виділено цільовий продукт III з препаративним виходом.

Ми запропонували наступний механізм проходження реакції (схема 5). Першим етапом є координація іоном літію (I) молекул гідроксиламіну і вихідного дієфіру з формуванням потрібного комплексу. В координованому стані молекула гідроксиламіну підвищує свої кислотні властивості, внаслідок чого триетиламін з легкістю утворює аніон координованого гідроксиламіну. В депротонованій формі гідроксиламін проявляє сильніші нуклеофільні властивості, що суттєво збільшує швидкість реакції за його участю. Просторова форма комплексу забезпечує регіоселективну атаку гідроксиламіну по карбоксигрупі в положення 2 гетероциклу. В результаті одержано літєву сіль 5-етоксикарбоніл-2-піридингідроксамової кислоти, що при підкисленні легко переходить у протоновану форму.

Таким чином, при дослідженні літій-промотованої реакції нами виявлено ряд закономірностей, знайдено ефективну систему для синтезу гідроксамових кислот та умови селективного амінування. Встановлено, що ефективний перебіг літій-промотованої реакції визначається природою розчинника, а саме, при використанні таких розчинників як ДМФА або метанол спостерігається неселективне амінування та виявлено суміш продуктів, тобто каталітичний ефект літію(I) нівелюється сольватацією. При реакції з хлоридом літію (I) та гідроксиламіном у піридині спостерігається реакція деметилування, натомість при взаємодії з гідрaziном легко отри-

муємо гідразид (V) (схема 3). В присутності сильної основи триетиламіну в середовищі піридину швидко та з високими виходами утворюється цільова 2,5-піридинмоногідроксамова кислота (III) (схема 4). При сильній основі реакція проходить швидко, що надає можливість припустити утворення супернуклеофільного координованого гідроксиламінат-аніона в реакційній суміші (механізм наведено на схемі 5).

Отже, нами розроблено надзвичайно ефективний реагент для гідроксиламінування складних ефірів на прикладі естерів 2,5-піридиндікарбонової кислоти.

РЕЗЮМЕ. Представлен новый метод синтеза 5-алкоксикарбонил-2-пиридингидроксамовых, а также 2-гидразо-5-пиридинкарбоновых кислот из диэфира 2,5-пиридинкарбоновой кислоты путем региоселективной активации алкоксикарбонильной группы во втором положении. Разработаны препаративные методики синтеза производных несимметрично замещенных 2,5-пиридинкарбоновых кислот, определен состав полученных продуктов реакции. Предложен механизм литий-прмотирующей реакции региоселективного синтеза гидроксамовых кислот и реакций региоселективного деалкилирования карбоксильных эфиров во втором положении пиридинового цикла, с формированием 5-алкоксизамещенных 2-пиридинкарбоновых кислот.

SUMMARY. It was found a new ion-promoted regioselective reaction of activation the alkoxy carbonyl group at the 2-nd position of diester pyridine-2,5-dicarboxylic acids which leads to the formation of 5-alkoxycarbonyl-2-pyridinehydroxamic acid, 5-alkoxycarbonyl-2-pyridinecarboxylic acid and its hydrazides. A series of regioselective substituted products was obtained and their structures were established. We developed preparative synthetic methods of substituted non symmetric 2,5- pyridinedicarboxylic acids, their hydrazides and hydroxamic acids, which are a perspective ligands for the synthesis of polynuclear metal complexes and metallacrowns. The mechanism of the lithium-promoted regioselective synthesis of hydroxamic acids and regioselective dealkylation of carboxylic esters in the 2-position with formation of esters of 5-carboxy-2-pyridinecarboxylic acids has been proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Codd R. // Coord. Chem. Rev. -2008. -252, № 12–14. -P. 1387—1408.
2. Dobosz A., Dudarenko N. M., Fritsky I. O. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1999. -№ 5. -P. 743—749.

3. Dobosz A., Fritsky I.O., Karaczyn A. et al. // Ibid. -1998. -№ 7. -P. 1089—1090.
4. Gumienna-Kontecka E., Berthon G., Fritsky I.O. et al. // Ibid. -2000. -№ 22. -P. 4201—4208.
5. Marmion C.J., Griffith D., Nolan K.B. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -№ 22. -P. 3003—3016.
6. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -107, № 11. -P. 4933—5003.
7. Swiatek-Kozłowska J., Fritsky I. O., Dobosz A. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2000. -№ 22. -P. 4064—4068.
8. Жунгуєту Г.И., Артеменко А.И. // Гидроксамовые кислоты. -Кишинев: Штиинца, 1986.
9. Gaynor D., Starikova Z. A., Ostrovsky S. et al. // Chem. Commun. -2002. -№ 5. -P. 506—507.
10. Golenya I.A., Gumienna-Kontecka E., Boyko A.N. et al. // Dalton Trans. -2012. -№ 41. -P. 9427—9430.
11. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -№ 31. -P. 1798—1805.
12. Strotmeyer K.P., Fritsky I. O., Pritzkow H. et al. // Chem. Commun. -2004. -№ 1. -P. 28—29.
13. Tegoni M., Remelli M. // Coord. Chem. Rev. -2012. -256, № 1–2. -P. 289—315.
14. Zyrek M., Gumienna-Kontecka E., Szewczuk Z. et al. // Arkivoc. -2009. -№ 1–2. -P. 145—157.
15. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Fritsky I.O. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. -2011. -№ 67. -P. 255—265.
16. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2011. -№ 31. -P. 4826—4836.
17. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // Ibid. -2010. -№ 30. -P. 4851—4858.
18. Golenser J., Tsafack A., Amichai Y. et al. // Antimicrob. Ag Chemother. -1995. -№ 39. -P. 61—65.
19. Natelson S., Pantazis P., Natelson E.A. // Clin. Chim. Acta. -1994. -229. -P. 133—145.
20. Tournaire R., Malley S., Hamed-Sangsari F. et al. // J. Int J. Cancer. -1994. -№ 58. -P. 420—425.
21. Stemmler A. J., Kampf J. W., Kirk M. L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 12. -P. 2807—2817.
22. Seda S. H., Janczak J., Lisowski J. // Eur. J. Inorg. Chem. -2007. -№ 19. -P. 3015—3022.
23. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Inorg. Chem. Commun. -2006. -9, № 11. -P. 792—796.
24. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Polyhedron. -2013. -52. -P. 491—499.
25. Hynes J.B. // Med. Chem. -1970. -13, № 8. -P. 1235—1237.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 15.01.2015

УДК 54-386:546.622:546.664

О.К.Трунова, Г.В.Шовкова, Я.М.Гайдай, Н.В.Русакова, Т.О.Макотрик, І.М.Григорашева
СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ Gd(III) І Dy(III)
З ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ *

Синтезовано комплекси лантанідів (Gd(III), Dy(III)) з етилендіаміндіантарною кислотою при співвідношеннях компонентів 1:1 та 1:2. Вивчено склад та будову синтезованих сполук у розчинах і твердому стані, а також їх основні фізико-хімічні характеристики. В розчинах встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу в залежності від рН, розраховано їх константи стійкості. Виявлено, що *f*-метали координують з комплексом через атоми кисню карбоксильних груп та атоми азоту аміногруп ліганду. Вивчено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук. Для комплексів у розчинах виявлено люмінесценцію в УФ-області. В комплексах Gd(III) найбільша інтегральна інтенсивність люмінесценції спостерігається для складу 1:2 ($I_{\text{люм}} = 4.8 \cdot 10^8$). Квантові виходи 4f-люмінесценції: 0.014 для Dyedds та 0.021 — для Dy(edds)₂. Досліджено токсичність та стерильність лантанідних комплексів edds і показано, що вони є нетоксичними сполуками (ЛД₅₀ 2550 і 2800 мг/кг для Gdedds і Dyedds відповідно).

ВСТУП. Координаційні сполуки лантанідів, які мають характеристичну люмінесценцію, можна ефективно використовувати у люмінесцентній діагностиці в якості біомаркерів, оскільки в близькому інфрачервоному спектральному діапазоні фоновий сигнал від біооб'єктів є мінімальним, до того ж, люмінесценцію можна збуджувати довгохвильовим нежорстким світлом [1, 2]. Магнітно-резонансна томографія (МРТ) вважається одним із найбільш інформативних і безпечних методів діагностики різних захворювань, оскільки має високу роздільну здатність, що дозволяє одержувати сигнали від дрібних осередків хвороби. В МРТ використовують контрастні речовини, які містять парамагнітний метал (гадоліній або диспрозій), при введенні яких в організм відбувається їх локалізація у внутрішніх органах і підвищується контраст між нормальною та ураженою тканиною [3].

Вільний акваіон гадолінію (III) — отруйний, однак вважається переважно безпечним при введенні у вигляді хелатної сполуки. Для тварин летальна доза (ЛД₅₀) Gd_{aq}³⁺ складає 100—200 мг/кг, однак збільшується на коефіцієнт 100 у хелатів Gd(III) і його токсичність можна порівняти з йодвмісним контрастом [4, 5]. У цьому контексті в роботах [6, 7] розглянуті магнітно-релак-

сометричні характеристики комплексів Gd³⁺ з розчинними у воді каліксареновими лігандами. Висока розчинність комплексів гадолінію з калікс[4]ареном у воді є його ключовою характеристикою як контрастної речовини для МРТ [8, 9]. Однак використання деяких хелатів Gd(III) у деяких пацієнтів приводить до ускладнень [10, 11]. Координаційні сполуки диспрозій — аналоги контрастних сполук гадолінію. Застосування диспрозій в якості контрастної речовини, на відміну від гадолінію, є альтернативою при порушеннях гематоенцефалічного бар'єру. Контрастна речовина на основі диспрозій через менше значення параметру T¹ дає більшу точність розрахунків перфузії в МРТ головного мозку [12].

Протягом останніх десятиліть головною метою при створенні магнітно-контрастних речовин на основі лантанідів був підбір лігандів, які мають високу комплексоутворюючу здатність та можуть забезпечити меншу токсичність комплексів. З цієї точки зору перспективними є комплекси гадолінію та диспрозій з етилендіамінтетраоцтовою (edta), діетилентріамінпентаоцтовою (dtpa) та етилендіаміндіантарною (edds) кислотами, оскільки вони достатньо стійкі, утворюються в широкому діапазоні рН, добре розчинні

* Роботу виконано в рамках проекту “Розробка технологій синтезу та створення екологічно чистих координаційних сполук на основі біологічно активних комплексонів для діагностичних матеріалів біомедичного призначення”, відповідно до загальноакадемічного конкурсу науково-технічних проектів 2012 р.

у воді. Водорозчинні комплекси Gd з dtpa стабільні, нетоксичні й одні з найбільш широко використовуваних сполук в якості контрастних агентів в експериментальних і клінічних дослідженнях [13]. Хелати Gd(III) є гідрофільними і не проходять через гематоенцефалічний бар'єр. Тому дані сполуки здатні проникати у головний мозок лише у тих місцях, де бар'єр порушений чи відсутній (наприклад, у гіпофізі). Таким чином, дані комплекси корисні при ураженнях і пухлинах, куди може просочуватись Gd(III).

Для одержання комплексонатів edds використовували композиції з Gd(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III) і Dy(III). Склоподібні білі комплекси одержували нагріванням edds з Gd₂O₃, перекристалізовували та висушували при 500–650 °C і 29 мм рт.ст. Контрастні композиції отримували переважно для стехіометричного співвідношення компонентів (0.001–5.0 моль/л edds і 0.1–1.2 моль/л парамагнітного іона металу) з додаванням ПАВ, кальцій-іонів тощо [14, 15].

Метою даної роботи є синтез і дослідження спектрально-люмінесцентних та токсикологічних характеристик комплексів Gd(III) та Dy(III) з етилендіаміндіантарною кислотою для подальшого створення контрастних речовин для МРТ-діагностики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу комплексів лантанідів з етилендіаміндіантарною кислотою застосовували нітрати лантанідів Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd(III), Dy(III)). H₄edds синтезували за методикою [16]. Концентрацію металів у розчинах визначали комплексонометричним титруванням (0.01 М) з індикатором арсеназо 1. Розчини етилендіаміндіантарної кислоти готували по точно взятій наважці. рН середовища створювали, використовуючи розчин луку КОН (0.01 М) (х.ч.) та нітратної кислоти HNO₃ (х.ч.).

Комплекси у водних розчинах досліджували методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) та ЯМ-релаксації при співвідношенні компонентів 1:1 та 1:2 і C_М = 1·10⁻³ М при рН 8, створеному за допомогою Tris-буферу. Оптимальне рН, як і час утворення комплексів при кімнатній температурі (35–40 хв), встановлювали по досягненню максимального 4f-люмінесцентного сигналу. Електронні спектри записували на спектрофотометрі Specord M 40 в області 50000–10000 см⁻¹. Швидкість спин-граткової релаксації

ядер парамагнітних іонів (1/T₁) вимірювали на релаксометрі Minispek p-20 (Bruker). Швидкість релаксації в розчині лінійно залежить від концентрації парамагнітного іона (C_М): $(T_1)^{-1} = \sum_{i=1}^n K_i C_M$, де K_i — коефіцієнт релаксаційної ефективності (КРЕ) даної парамагнітної частинки. Значення КРЕ (моль⁻¹·с⁻¹), які визначаються експериментально, постійні для акваіона та кожної комплексної частинки певного складу.

Величину рН контролювали за допомогою рН-метра рН-150 МА. Константи стійкості комплексів розраховували використовуючи комп'ютерну програму CLINP 2.1 [17].

Елементний аналіз твердих зразків комплексів із лантанідами на вміст металів проводили на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu. Гідратний склад комплексів визначено методом диференційно-термічного аналізу. Термограми записано на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 25–500 °C зі швидкістю нагрівання 5 °/хв у платиновому тиглі. ІЧ-спектри сполук знімали на спектрометрі Specord M80 в області 400–4000 см⁻¹ у таблетках з KBr. Спектри збудження, флуоресценції, фосфоресценції та 4f-люмінесценції реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, безозонова лампа Хе-450 W), обладнаним ФЕУ R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої області спектра і охолодженням до 77 К фотоопором InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems Inc., США) — для ІЧ-області.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Комплексоутворення іонів Gd³⁺ та Dy³⁺ з етилендіаміндіантарною кислотою в залежності від рН розчинів досліджували методом ядерної магнітної релаксації. На рис. 1 наведені криві залежності КРЕ від рН розчинів для систем Gd(III) : edds = 1:2 (а) та Dy : edds = 1:2 (б). Хід кривих для обох систем має схожий вигляд: різке зниження КРЕ з підвищенням рН та наявність ділянок з постійним значенням КРЕ, які відповідають існуванню комплексів певного складу. Склад комплексів залежить від ступеня протонування комплексонів. Для системи Gd : edds (рис. 1,а) в області рН 1–3 відбувається зростання КРЕ до 19000 с⁻¹·моль⁻¹, що може бути обумовлено утворенням комплексів з три- та дипротонуваними формами edds. При подальшому збільшенні рН (4–7) КРЕ різко знижується і в цій області існують комплекси різно-

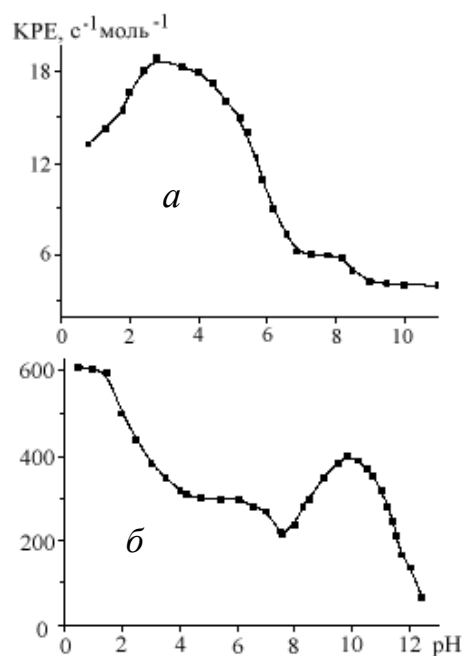


Рис. 1. Залежність КРЕ від рН для систем Gd:edds=1:2 (а) та Dy:edds=1:2 (б). $C_{Ln(III)}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

го протонного складу. При рН 6.8–8 та рН > 8 КРЕ мають сталі значення (6000 та $4800 \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), що відповідає утворенню комплексів постійного складу $GdHedds$ та $Gdedds$.

Залежність КРЕ від рН іона Dy^{3+} (рис. 1, б) являє собою криву з поступовим його зниженням при рН > 0.5 та ділянкою з постійними КРЕ ($300 \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). Немонотонну зміну КРЕ зумовлено утворенням комплексів, у внутрішню координаційну сферу яких входять по-різному протоновані форми ліганду, з їх подальшою депротонізацією. Поява точки перегику на кривій при рН 7 означає, що в цій області рН відбулося практично повне зв'язування парамагнітного іона в комплекс. Ділянки з постійними значеннями КРЕ відповідають накопиченню комплексу певного складу.

Для досліджуваних систем розраховані константи стійкості та побудовані діаграми розподілу всіх комплексних форм, які утворюються при взаємодії лантанідів з комплексами (табл. 1, рис. 2, а, б) і різняться за ступенем протонування етилендіаміндіантарної кислоти. У всіх вивчених системах комплексоутворення іонів лантанідів з комплексами починається в сильно-кислій області. В цих умовах утворюються ком-

плекси, які містять в собі ліганди в три- та дипротонуваних формах. При подальшому збільшенні рН відбувається утворення менш протонованих

Т а б л и ц я 1

Значення констант стійкості ($\lg K_{\text{ст}}$) комплексів у системах $Ln : edds = 1:2$ ($Ln = Gd(III), Dy(III)$)

Форма комплексу *	$\lg K_{\text{ст}}$	
	Gd(III)	Dy(III)
$Ln(H_3L)(H_2L)$	3.44 ± 0.08	3.67 ± 0.07
$Ln(H_2L)_2$	10.57 ± 0.06	11.09 ± 0.08
$Ln(H_2L)(HL)$	14.56 ± 0.04	—
$Ln(HL)_2$	20.24 ± 0.07	21.34 ± 0.04
$Ln(HL)L$	—	24.12 ± 0.03
$Ln(L)_2$	32.80 ± 0.04	31.78 ± 0.07
$LnL_2(OH)_2$	31.34 ± 0.07	31.09 ± 0.06

* Формальні заряди комплексних іонів опущені.

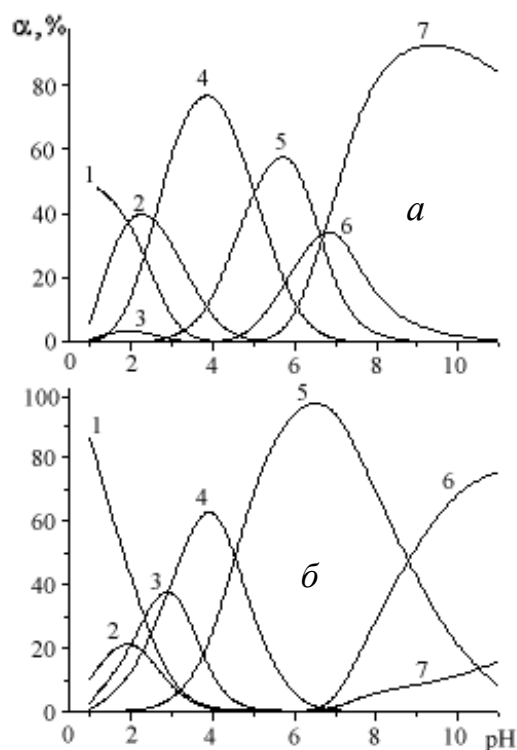


Рис. 2. Діаграми розподілу комплексів у системах $Ln(III): edds=1:2$. а: 1 – Gd_{aq} ; 2 – $Gd(H_2L)_2$; 3 – $Gd(H_3L)(H_2L)$; 4 – $Gd(H_2L)(HL)$; 5 – $Gd(HL)_2$; 6 – $GdL_2(OH)_2$; 7 – GdL_2 ; б: 1 – Dy_{aq} ; 2 – $Dy(H_3L)(H_2L)$; 3 – $Dy(H_2L)_2$; 4 – $Dy(HL)_2$; 5 – $Dy(HL)L$; 6 – $Dy(L)_2$; 7 – $DyL_2(OH)_2$.

комплексів не з акваіона металу, а при дисоціації більш протонуваних форм. З даних табл. 1 видно, що edds утворює з іонами лантанідів стійкі комплексні сполуки в широкому інтервалі рН, причому області існування по-різному протонуваних комплексів значною мірою перекриваються між собою.

Слід відзначити, що для обох РЗЕ константи стійкості мають близьке значення, що вказує на однакове координаційне оточення іонів Gd(III)/Dy(III) в комплексах. Поступове збільшення $\lg K_{\text{ст}}$ в ряду $\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})_2 \rightarrow \text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Ln}(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Ln}(\text{L})_2 \rightarrow \text{Ln}(\text{L})_2(\text{OH})_2$ пов'язано з послідовним відщепленням протонів від карбоксильних груп edds і утворенням координаційного зв'язку іона Ln(III) з атомами кисню СОО-груп. Різне збільшення стійкості комплексів при утворенні депротонуваних комплексів $\text{Ln}(\text{L})_2$ обумовлено утворенням зв'язку катіонів з аміногрупами ліганду. В області рН 2.5–8.0 превалує форма HL^{3-} , оскільки саме монопротонований аніон edds є найбільш реакційноздатним за рахунок згорнутої конформації [18]. В області рН > 5.0 переважають комплекси з депротонуваним аніоном L^{4-} . Причому для обох вивчених систем домінування комплексів, які містять в собі ліганд в одній і тій же протонній формі, спостерігається приблизно в однакових областях рН.

Для систем $\text{Ln}(\text{III}):\text{edds}$ у сильнолужних розчинах утворюються гідроксокомплекси, стійкість яких не перевищує стійкість депротонуваних сполук, оскільки в комплексах $\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OH})_2$ відбувається заміщення координуваних молекул води на гідроксид-аніони без змінення найближчого координаційного оточення катіонів. Слід зазначити, що у всьому досліджуваному інтервалі рН відбувається утворення комплексів лише зі співвідношенням компонентів $\text{Ln}(\text{III}):\text{edds} = 1:2$, що більш енергетично вигідно завдяки хелатному ефекту — утворення другого стійкого шестичленного металоциклу (від кожної з молекул edds).

Тверді комплекси Gd(III) та Dy(III) з етилендіаміндіантарною кислотою було виділено з гарячих водних розчинів (45–50 °С) за допомогою ізотермічного методу (висолювання абсолютним етанолом) при рН ~ 9 (максимальне накопичення депротонуваних комплексів згідно з діаграмами розподілу). Отримано дрібнодиспер-

сні або дрібнокристалічні сполуки білого кольору, які добре розчиняються у воді. Дані елементного аналізу вказують на те, що комплекси Gd(III) та Dy(III) з edds у залежності від співвідношення $\text{Ln}:\text{edds}$ мають склад 1:1 (знайдено/розраховано, %: Gd – 29.51/29.56, К – 7.33/7.37, Dy – 29.59/29.55, К – 6.57/6.60) або 1:2 (знайдено/розраховано, %: Gd – 16.78/16.76, К – 20.83/20.84, Dy – 16.32/16.37, К – 19.59/19.61).

Утворення комплексів лантанідів з H_4edds приводить до зміни форми, інтенсивності та положень максимумів в електронних спектрах поглинання основних переходів іонів лантанідів порівняно з їх акваіонами.

На рис. 3 наведені ЕСП комплексів Gd(III) з H_4edds при співвідношенні компонентів 1:1 (а) та 1:2 (б). Рівні збудженого стану іона гадолінію розташовані в ультрафіолетовій області, в якій є лише один основний рівень $^8S_{7/2}$, характерний для 4f-оболонки, заповненої наполовину. Оскільки “надчутливі” переходи на рівні $^6P_{5/2}$ та $^6P_{7/2}$ характеризуються низькою інтенсивністю, для дослідження була обрана найбільш інтенсивна смуга, що відповідає переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2,13/2,15/2}$. Як видно із рис. 3 (а,б), смуга основного рівня f-f-переходу в обох досліджуваних комплексах проявляється у вигляді триплету: $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2,13/2,15/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 273 \text{ нм}$), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{9/2,17/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 275/276 \text{ нм}$) та $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 279 \text{ нм}$). Таке розщеплення свідчить про нерівноцінність координації іонів гадолінію до донорних атомів ліганду. Слід відзначити, що для комплексу $\text{Gd}(\text{edds})_2$ основні полоси поглинання дещо розширені в порівнянні з еквімолярним комплексом без зміни інтенсивності поглинання. Це обумовлено різною природою зв'язку іона Gd^{3+} з атомами лігандів. Так, у комплексі $\text{Gd}(\text{edds})_2$ іон Gd^{3+} зв'язаний з атомами кисню β-карбоксильних груп та атомом нітрогену аміногруп молекули edds, а в біс-комплексі центральний атом координує карбоксильні та аміногрупи двох різних молекул ліганду та молекули води. Однак при переході від еквімолярних до біс-комплексів структура електронних спектрів та положення максимумів смуг не змінюється, що свідчить про відсутність суттєвих структурних змін найближчого координаційного оточення іона лантаніду в обох комплексах.

ЕСП для комплексів диспрозію з H_4edds наведені на рис. 3,в. Наявність у спектрах іона Dy^{3+}

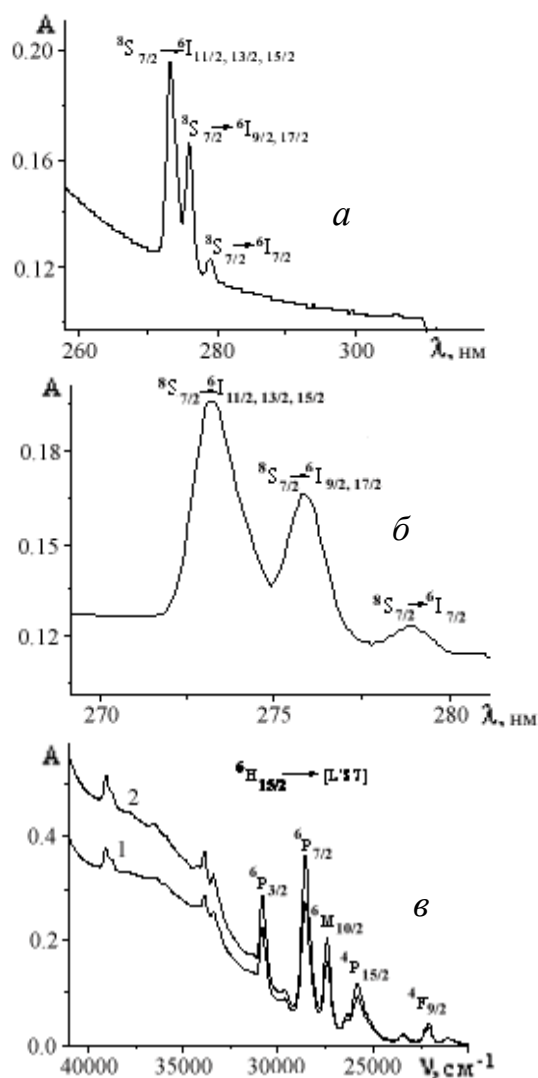


Рис. 3. ЕСП комплексів Gd:edds=1:1 (а) та 1:2 (б), Dy:edds=1:1 (1) та 1:2 (2) (є).

вузьких смуг з лінійчатою структурою пов'язано з особливістю будови його глибоко розташованої 4f-оболонки, яка екранована від впливу оточуючих полів заповненою зовнішньою оболонкою 5s²5p⁶. Спектр поглинання Dy(III) складається з трьох інтенсивних смуг в ультрафіолетовій області, які відповідають переходам з основного стану ⁶H_{15/2} на мультиплети збуджених рівнів ⁶P_{3/2} (30748 см⁻¹), ⁶P_{7/2} (28539 см⁻¹) та ⁴M_{10/2} (27405 см⁻¹). Вибір цих смуг обумовлений тим, що при відсутності магнітного поля f-f-переходи вироджені і проявляються у вигляді синглету. При утворенні комплексів смуги розщеплюються під

дією кристалічного поля ліганду та зміщуються відносно акваіона в низькочастотну область, що свідчить про збільшення іонності зв'язку метал-донорний атом комплексу. Для комплексу Dy-edds максимума поглинання при ~30750 та 28539 см⁻¹ у порівнянні з Dy(edds)₂ зсунуті в більш довгохвильову область, що обумовлено різним координаційним оточенням центрального атома у відповідних комплексах.

За даними ЕСП для комплексів Gd³⁺ та Dy³⁺ з етилендіаміндіантарною кислотою були розраховані сили осциляторів (табл. 2).

Т а б л и ц я 2

Значення сили осциляторів (*P*) для комплексів лантанідів з етилендіаміндіантарною кислотою

Комплекс	Перехід	$\nu_{\text{компл}} - \nu_{\text{аква}}, \text{ см}^{-1}$	$P_{\text{компл}} \cdot 10^4$
Gdedds	$8S_{7/2}^6 \rightarrow I_{11/2, 13/2, 15/2}^6$	46	2.15
Gdedds (1:2)	$8S_{7/2}^6 \rightarrow I_{11/2, 13/2, 15/2}^6$	48	2.35
Dyedds	$6H_{15/2}^6 \rightarrow P_{7/2}^6$	65	3.47
Dyedds (1:2)	$6H_{15/2}^6 \rightarrow P_{7/2}^6$	67	4.57

Сили осциляторів основного переходу в комплексах Gd(III) з edds (1:1 та 1:2) зростають у порівнянні з акваіоном ($P_{\text{ақ}} \sim 0.82 \cdot 10^{-4}$) в 2.6 та 2.8 рази відповідно, що, мабуть, пов'язано з досить високим станом збудженого рівня і захищеністю його від впливу поля ліганду. Аналогічне зростання параметра *P* відбувається і для комплексів диспрозію з вивченим комплексоном. Різниця в зростанні сил осциляторів свідчить про нееквівалентність складу найближчого координаційного оточення іона лантаніду внаслідок утворення сполук різного складу (1:1 та 1:2). Причому значення *P* для комплексів Dy з edds вище, ніж для комплексів Gd з edds, що пов'язано з більшим вкладом ковалентної складової у зв'язок Ln—O у диспрозійвмісних хелатах.

Методом ДТА встановлено гідратний склад синтезованих комплексів та показано, що їх дегідратація проходить однотипно (табл. 3). При температурі ~100 °C відбувається відщеплення зовнішньосферних молекул води, а приблизно при 120–130 °C видаляються внутрішньосферні молекули H₂O, які зв'язані з металом-комплексотворювачем, доповнюючи його координаці-

Т а б л и ц я 3

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах та температура дегідратації комплексів Ln (Ln = Gd(III), Dy(III)) з H₄edds

Комплекс	Основні коливальні частоти (ν) та їх віднесення (cm^{-1})									$t, ^\circ\text{C}^*$
	COOH	COO ⁻ _{as}	COO ⁻ _s	$\Delta\nu$	M–O	M–N	C–H	H ₂ O _{вн}	H ₂ O _{зов}	
Gdedds	1722	1609	1401, 1354, 1313	220	566, 598, 666	434	2850	3262	3445	3H ₂ O 104↓ 127↓
Gd(edds) ₂	—	1592	1405, 1361, 1313	231	534, 575, 534	410, 430, 456, 476	2878	3264	3424	2H ₂ O 101↓ 134↓
Dyedds	1710	1610, 1587	1441, 1318, 1389	210	576, 625, 684	456	2820	3277	3435	4H ₂ O 100↓ 120↓
Dy(edds) ₂	—	1596– 1616	1422, 1386, 1330	230	550, 618– 673	418, 440, 481	2965, 2912	3284	3432	2H ₂ O 100↓ 122↓

* Ендотермічний ефект.

йне число до 8. Процеси дегідратації супроводжуються ендотермічними ефектами.

Для встановлення характеру зв'язування іонів металів з функціональними групами edds були зняті їх ІЧ-спектри (табл.3). В ІЧ-спектрах еквімолярних комплексів Gdedds і Dyedds присутні смуги при 1722 і 1710 cm^{-1} , які відповідають ν коливанням некоординованих COOH-груп. В ІЧ-спектрах біс-комплексів смуги коливань у цій області спектра відсутні, тому можна припустити, що в комплексах 1:2 іон лантаніду координує дві молекули edds. У спектрах всіх комплексонатів смуги $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ і $\nu_s(\text{COO}^-)$ в області 1310–1400 та 1500–1600 cm^{-1} суттєво зсунуті в бік низьких частот відносно чистого ліганду, що вказує на утворення зв'язку іонів металів з дисоційованими карбоксильними групами. Розщеплення сигналів обумовлене відмінністю в координації α - і β -COO⁻-груп edds за рахунок утворення 5- і 6-членних циклів [19]. Різниця в положенні смуг $\nu_s(\text{COO}^-)$ і $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ($\Delta\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) свідчить про їх монодентатну координацію в комплексах.

Присутність у низькочастотній області ІЧ-спектрів мультиплетних смуг при 530–670 cm^{-1} , які відносяться до коливань зв'язку M–O, також

свідчить про різну координацію центрального атома карбоксигруп ліганду.

В ІЧ-спектрах етилендіаміндисуцинатних комплексів лантанідів присутні смуги поглинання в області 410–480 cm^{-1} , які відповідають коливанням $\nu(\text{M}–\text{N})$. На утворення зв'язку металів з аміногрупами edds вказує і присутність в ІЧ-спектрах смуги $\nu(\text{C}–\text{H})$ в області $\sim 2820 \text{ cm}^{-1}$. Слід відзначити, що смуги $\nu(\text{M}–\text{N})$ в ІЧ-спектрах біс-комплексів проявляються у вигляді мультиплетів, що вказує на нерівноцінність зв'язку M–N за рахунок різної відстані аміногруп двох молекул лігандів від іона лантаніду.

Зсув смуг $\nu_{as}(\text{C}–\text{O})$ у високочастотну область у диспрозіївних комплексах порівняно з аналогічними гадолінійвмісними сполуками свідчить про більш ковалентний зв'язок катіона з донорними атомами edds. Цей факт підтверджується і збільшенням енергії $\nu(\text{M}–\text{N})$ (табл. 3). Оскільки механізм люмінесценції у комплексах лантанідів включає стадію перенесення енергії з ліганду на іон металу [20, 21], слід очікувати, що зі збільшенням ковалентного внеску в хімічний зв'язок буде зростати інтенсивність люмінесценції [22].

Дослідження твердих зразків лантанідних комплексів з edds дало змогу виявити їх люмінесценцію. Наведений спектр збудження ($\lambda_{36} = 310 \text{ nm}$) етилендіаміндисуцинату гадолінію (рис. 4, а) складається з трьох смуг з максимумами при 272, 276 і 279 нм, які відповідають $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ -переходу. Співвідношення інтенсивностей даних смуг складає 1:0.7:0.2, при цьому найбільша спостерігається для смуги 272 нм. Тому спектри люмінесценції Gd(III) збуджували в максимумі першої смуги, оскільки збудження при 280 нм призводить до зменшення інтенсивності приблизно в 4 рази.

Спектр люмінесценції Gd(III) (рис. 4, б) у комплексі з edds, як і в розчині хлориду гадолінію,

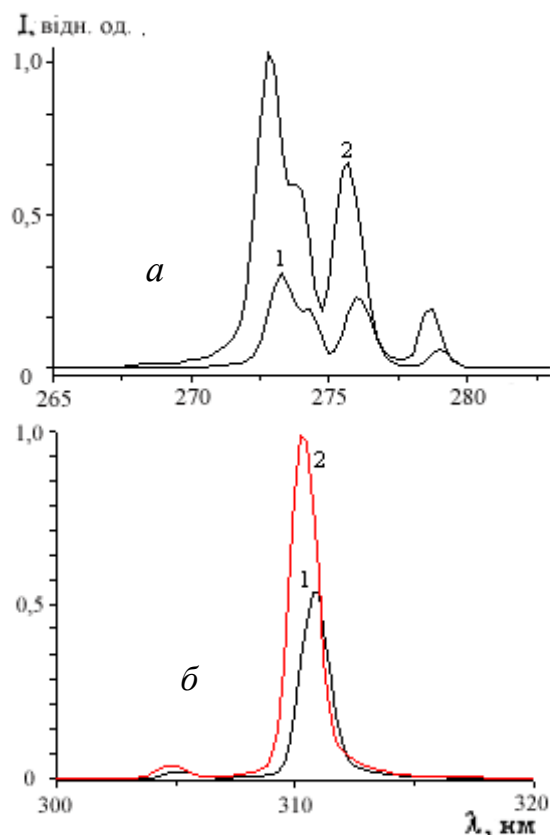


Рис. 4. Спектри збудження (а, $\lambda = 310$ нм) та люмінесценції (б, $\lambda_{36} = 273$ нм, 298 К) GdCl_3 (1) та Gdedds (2) у твердому стані.

складається з двох вузьких смуг з максимумами при 310.2 і 304.7 нм (32237 і 32819 cm^{-1} відповідно). Найбільш інтенсивна з них відповідає переходу ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Як видно з рис. 4,б, у порівнянні з GdCl_3 при комплексоутворенні відбувається гіпсохромний зсув люмінесцентного сигналу на $52\text{--}54$ cm^{-1} та збільшення його інтенсивності у 1.8 рази. Положення максимумів у спектрах люмінесценції біс-комплексу гадолінія не змінюється, а зростає лише інтенсивність люмінесценції. Найбільша інтегральна інтенсивність люмінесценції спостерігається для комплексу складу 1:2 ($I_{\text{люм}} = 4.8 \cdot 10^8$). Для комплексів складу 1:1 $I_{\text{люм}}$ дорівнює $0.6 \cdot 10^8$.

Спектри люмінесценції комплексів диспрозію з етилендіаміндіантарною кислотою при різних співвідношеннях компонентів наведені на рис. 5. Встановлена подібність між спектрами поглинання та збудження в УФ-області для диспрозієвмісних комплексів. Це свідчить про внут-

рішньомолекулярне перенесення енергії зі збуджених рівнів ліганду на випромінюючий рівень іона диспрозію. В комплексонатах $\text{Dy}(\text{III})$ реалізується $4f$ -люмінесценція з рівня ${}^4F_{9/2}$ з максимумами при 480 нм (перехід на рівень ${}^6H_{15/2}$), 577 нм (${}^6H_{13/2}$), 665 нм (${}^6H_{11/2}$), 749 нм (${}^6H_{9/2}$) (рис. 5) при збудженні у відповідні максимуми спектрів поглинання.

Квантові виходи $4f$ -люмінесценції складають 0.014 і 0.021 для Dyedds та $\text{Dy}(\text{edds})_2$ відповідно, що може бути обумовлено більшою безвипромінюючою дезактивацією збудженого стану диспрозію в комплексі з edds на коливаннях О–Н та С–Н-зв'язків молекули ліганду. Різне співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції свідчить про неоднакове координаційне оточення іонів лантанідів у координаційному полідрі комплексів з edds.

Гостра токсичність комплексів з $\text{Gd}(\text{III})$ та $\text{Dy}(\text{III})$ етилендіаміндіантарною кислотою для теплокровних тварин визначалась на білих мишах масою 18–20 г. Препарати у вигляді 30 %-го концентрата водної емульсії, підігрітої до 37°C , вводили у вену миші дозою по 0.5 мл. Швидкість введення не перевищувала 0.1 мл за секунду. Зразки можна вважати витривалими випробування, оскільки на протязі 3 діб ні одна із п'яти піддослідних мишей не загинула. Основним критерієм оцінки токсичної дії комплексонатів були дози, які викликають загибель тва-

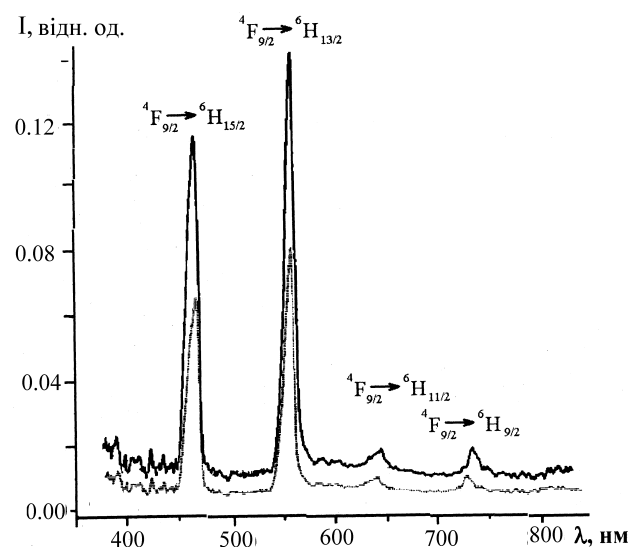


Рис. 5. Спектри люмінесценції Dyedds (1) та $\text{Dy}(\text{edds})_2$ (2) у твердому стані ($\lambda_{36} = 325$ нм, 298 К).

рин, на їх основі по методу пробіт-аналізу розраховувалися летальні дози препаратів (LD_{50}) [23]. Встановлено, що для комплексу Gdedds ця доза складає 2550, для Dyedds — 2800 мг/кг. Досліджувані сполуки не мають шкірно-резорбтивних і кумулятивних властивостей.

Для перевірки сполук на стерильність після старанного змішування в стерильному посуді в боксі брали наважки 5 зразків. Готували водні розчини комплексів з концентрацією 0.05 моль/л об'ємом 0.5 л. Основним методом стерилізації зразків була обробка вологим жаром — автоклавування, яке проводилось протягом 20 хв при температурі 121 °C. Після цього готові розчини перевіряли на чотирьох зразках, взятих по можливості в різний час після початку розливу.

Поживні середовища, які використовували для посіву, попередньо перевіряли на стерильність, основою для них служив бульйон Хоттингера або Мартена. Посіви проводили в спеціально підготовленому стерильному боксі. Перед висівом флакони протирали етиловим спиртом та обпалювали в полум'ї. Із відкритих в стерильних умовах флаконів стерильною піпеткою набирали 0.5—1 мл матеріалу і висівали в пробірки з м'ясопептонним цукровим чи глюкозним бульйоном, вводячи піпетку до дна. На скошений МПА робили висів штрихом бактеріологічною петлею.

Щоб виявити анаероби, посів здійснювали в напіврідкий МПА або середовище Кітта-Тароцци, для виявлення пліснявих грибів і дріжджів — на середовище Сабуро і бульйон. Посіви для визначення аеробів і анаеробів культивують в термостаті при 37 °C упродовж 8 діб, а для пліснявих грибів і дріжджів — при 22—25 °C. Посіви щоденно перевіряли. Зразки етилендіаміндіантарної кислоти можна вважати стерильними, оскільки їх посіви не дали росту ні в одній пробірці через 8 діб з початку посіву (відповідно до вимог Державного фармкомітету України (XI, вип.2, С.193 і Доповн. № 1 від 25.12.97 р.)

При виявленні росту на середовищах зі зразками гадолінієвого комплексу повторно досліджували подвоєну кількість зразків. Із пробірок з пророслими мікробами готували мазки і фарбували їх за методом Грама для вивчення морфології мікробів, які викликали забруднення препаратів. Були знайдені грампозитивні спороутворюючі бактерії *Bacillus thuringiensis*. У ви-

падку повторного дослідження спостерігалось проростання тих же мікробів, що і в перший раз, тобто препарат не досягав необхідної стерильності, це, ймовірно, обумовлено високою рідстимулюючою активністю етилендіаміндіантарної кислоти. Стерилізацію зразків проводили у два етапи: по 30 хв при 100 °C і повторно через 24 год при 100 °C. Після цього досягли очікуваного ефекту: посіви комплексів не викликали росту мікроорганізмів.

ВИСНОВКИ. Розроблено методи синтезу комплексів гадолінію (III) та диспрозію (III) з етилендіаміндіантарною кислотою. Встановлено існування в розчинах різнопротонованих комплексних форм у залежності від рН середовища. Депротоновані комплекси домінують при $pH > 7.0$. Визначено склад та будову комплексів Gd(III) і Dy(III) з edds при співвідношенні $Ln: edds = 1:1$ та $1:2$. Показано, що іон лантаніду координує з edds через атоми кисню карбоксильних груп та атоми азоту аміногруп ліганду. Вивчено люмінесцентні характеристики лантанідвмісних комплексонатів. Проведено дослідження токсичності та стерильності edds та її комплексів з лантанідами. Виявлено, що комплекси нетоксичні, добре розчинні у воді, володіють досить інтенсивною люмінесценцією в УФ-діапазоні і тому можуть бути рекомендовані в якості контрастних речовин для магнітно-резонансної терапії.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы комплексы лантанидов (Gd(III), Dy(III)) с этилендиаминдиантарной кислотой при соотношениях компонентов 1:1 и 1:2. Определены состав и строение синтезированных соединений в растворах и твердом состоянии, а также их основные физико-химические характеристики. В растворах установлено образование комплексных форм различного протонного состава в зависимости от pH, рассчитаны их константы устойчивости. Обнаружено, что *f*-металлы координируют с комплексом через атомы кислорода карбоксильных групп и атомы азота аминогрупп лиганда. Изучены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений. Для комплексов в растворах обнаружена люминесценция в УФ-области. В комплексах Gd(III) самая высокая интегральная интенсивность люминесценции наблюдается для состава 1:2 ($I_{\text{люм}} = 4.8 \cdot 10^8$). Квантовые выходы 4f-люминесценции составляют 0.014 для Dyedds и 0.021 — для Dy(edds)₂. Исследованы токсичность и стерильность лантанидных комплексов edds и показано, что они являются нетоксичными соединениями ($LD_{50} = 2550$ и 2800 мг/кг для Gdedds и Dyedds соответственно).

SUMMARY. Lanthanide complexes of Gd(III) and Dy(III) with ethylenediaminedisuccinic acid at ratios of 1:1 and 1:2 have been synthesized. Composition and structure of the synthesized compounds in solutions and in the solid state also their main physico-chemical characteristics were studied. Formation of the set of complexes of different protic composition established depending on the pH and their stability constants were calculated. It is shown that *f*-metal ions are coordinated with oxygen atoms of carboxyl groups and the amino-nitrogen atoms of the ligand. The spectral-luminescent properties of the synthesized compounds found and UV region luminescence in solution detected for complexes. The highest intensity of luminescence is observed for the 1:2 complex of Gd(III) ($I_{lum} = 4.8 \cdot 10^8$). Quantum yields of 4f-luminescence for complexes Dyedds and Dy(edds)₂ are 0.014 and 0.021 respectively. The study of the toxicity and sterility of edds lanthanide complexes show that they are non-toxic compounds (LD₅₀ = 2550 and 2800 mg/kg and Gdedds Dyedds respectively).

ЛІТЕРАТУРА

1. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -№ 4. -С. 980—983.
2. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. // Рос. хим. журн. -2004. -48, № 4. -С. 166—172.
3. Report a Serious Problem. -Fda. gov. Retrieved 20.06.2012.
4. Penfield J.G., Reilly R.F.Jr. // Nat. Clin. Pract. Nephrol. -2007. -№ 3. -P. 654—668.
5. Murphy K.J., Brunberg J.A., Cohan R.H. // AJR Amer. J. Roentgenol. -167, № 4. -P. 847—849.
6. Bryant L.H., Yordanov A.T., Linnoila J.J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -39, № 9. -P. 1641—1643.
7. Aime S., Barge A., Botta M. et al. // Ibid. -2001. -40, № 24. -P. 4737—4739.
8. Schuhle D.T., Schatz J., Laurent S. et al. // Chem. Eur. J. -2009. -15, № 13. -P. 3290—3296.
9. Lin Y., Leydier A., Metay E. et al. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2008. -61, № 1–2. -P. 187—193.
10. Grobner T. // Nephrol. Dialysis Transplantation. -2006. -21, № 4. -P. 1104—1108.
11. Marckmann P., Skov L., Rossen K. et al. // J. Amer. Soc. Nephrol. -2006. -17, № 9. -P. 2359—2362.
12. WIPO Pat. Appl. WO/1999/038538/ MRI. -Publ. 05. 08.1999.
13. Lentschig M.G., Rausch-Lentschig U.L., Allkemper T. et al. // Radiology. -1998. -208, № 2. -P. 353—357.
14. European Pat. Appl. EP 2 447 269 A2. -Publ. 02.05.2012.
15. Pat. US Number WO/2012/033531/ A1. -Publ. 15.03.2012.
16. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макошик Т.А., Роговцов А.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
17. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
18. Костромина Н.А., Тананаева Н.Н., Гороховатская М.Я., Прошко В.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -1989. -№ 4. -С. 499—504.
19. Neal J.A., Rose N.J. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 6. -P. 1226—1232.
20. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. -2005. -74. -P. 1089—1109.
21. Eliseeva S., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -P. 189—227.
22. Tanner P.A., Yeung Y.Y. // J. Phys. Chem. -2013. -117. -P. 10726—10735.
23. Schowanek D. // Chemosphere. -1997. -№ 34. -P. 2375.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса
ТОВ “Відродження”, Одеса

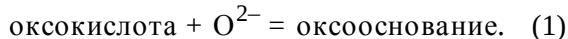
Надійшла 16.01.2015

А.В.Нечипоренко, В.Ф.Зинченко, Л.Ф.Дышлева, И.В.Стойнова, П.Г.Дога

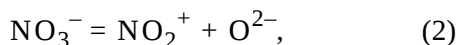
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ
НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CeF_3 И EuF_2 С РАСПЛАВОМ $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$

Методами электронной спектроскопии диффузного отражения, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии изучен состав продуктов взаимодействия CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 350 °С в инертной (He) и воздушной средах. Установлен факт окисления фторидов церия (III) и европия (II) до CeO_2 и оксофторида европия (III) соответственно. Предполагается возможность формирования продуктов реакции в ультрадисперсной форме.

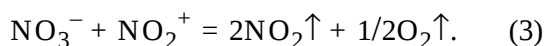
ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее современных методов получения функциональных материалов, в основном оксидов, является синтез при высоких температурах в солевых расплавах или при их непосредственном участии [1, 2]. Естественно, свойства таких материалов напрямую зависят и от строения и физико-химических параметров расплава, и от процессов, протекающих при изменении состава и температуры. Солевые расплавы, обладая широким температурным диапазоном жидкого состояния, позволяют осуществлять технологические, химические и электрохимические процессы, недоступные для других растворителей. Одними из наиболее перспективных солевых систем как сред для синтеза являются нитратные; в частности, расплавы системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$, обладающей минимумом температуры плавления при составе 47:53 % мол. [3], достаточно широко используются в качестве реакционных сред для синтеза ультрадисперсных материалов, в основном, оксидов металлов [4]. Теоретической основой синтеза в нитратных расплавах является протекание кислотно-основных реакций по механизму Люкса–Флуда [5], связанное со смещением равновесия в системах:



Ионы кислорода в расплавах нитратов образуются за счет протекания реакций по схеме:



причем катионы нитрония (NO_2^+) неустойчивы из-за прохождения реакции:



Принципиальное значение при этом имеет ос-

новность расплава, характеризуемая концентрацией ионов кислорода $p\text{O}^{2-} = -\lg[\text{O}^{2-}]$.

Реакционная способность нитратов определяется их относительно низкой термической устойчивостью. Разложение большинства нитратов на воздухе начинается при температурах выше 350–400 °С, что создает условия для окисления растворенных в нитратных расплавах веществ с формированием ультрадисперсных (порой — нанодисперсных) частиц. Особый интерес представляют процессы окисления соединений Ce(III) и Eu(II) в нитратных расплавах в связи с возможностью получения из них нанодисперсных оксидов церия (IV) и европия (III), особенно первого из них. Дело в том, что в последние годы нанокристаллический CeO_2 интенсивно исследуют в связи с перспективами практического применения как биоактивного материала [6, 7]. Следует отметить, что вопросы растворимости фторидов металлов в хлоридных и нитратных расплавах ранее рассмотрены с позиций разработанной нами концепции [8]. Предварительная оценка гипотетической растворимости CeF_3 и EuF_2 в расплаве $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ дает значения, соответственно, порядка 0.1–0.2 и 1.0–2.0 % мол. при 350 °С, то есть при температуре несколько ниже температуры разложения наименее устойчивого компонента, NaNO_3 (380 °С). Очевидно, NaNO_3 , аналогично NaCl в системе NaCl—KCl , будет играть основную роль в процессах растворения и окисления растворенных веществ.

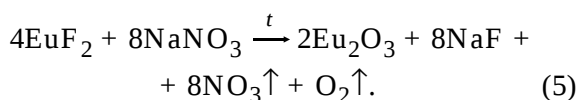
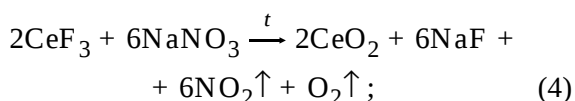
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходного вещества для получения CeF_3 был взят церий диоксид (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81). Перевод церия диоксида в водорастворимый трихлорид осуществляли его длите-

льным кипячением в хлороводородной кислоте с постоянным добавлением пероксида водорода. На второй стадии к раствору CeCl_3 добавляли H_2F_2 . Полученный осадок отфильтровывали, промывали, высушивали в вакууме и прокаливали в инертной среде (He).

Европий (II) фторид (EuF_2) получали твердофазным синтезом — восстановлением EuF_3 с помощью Si в среде гелия [9]. В свою очередь, EuF_3 синтезировали путем обработки оксида европия (III) марки ЕиО-Ж (ОСТ 48-199-81) концентрированной H_2F_2 квалификации х.ч. с последующей сушкой в вакууме и высокотемпературным прокаливанием в инертной среде (He).

Систему $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ состава 47:53 % мол. готовили сплавлением компонентов квалификации, соответственно, ос.ч. и ч.д.а. при температуре 350 °C с термообработкой в течение 2 ч. Для приготовления систем типа фторид металла — нитрат металла брали по 0.5 г фторидов церия (III) и европия (II) на 10 г соли, что гарантировало получение насыщенных растворов-расплавов. Выдержку расплавов систем, помещенных в пробирки из кварцевого стекла, осуществляли в инертной (He) и воздушной средах. Затем при рабочей температуре расплав подвергали достаточно быстрому охлаждению вне печи. Пробирки разбивали и исследовали состав нижней (донной), средней и самой верхней частей застывшего плава аналогично тому, как это было описано в нашей предыдущей работе [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Предварительно оценивали реакционную способность компонентов нитратной системы. Поскольку температура разложения NaNO_3 (380 °C) ниже, чем у KNO_3 (>400 °C), но выше, чем температура разложения одного из возможных продуктов, NaNO_2 (320 °C), высказано предположение, что именно нитрат натрия является более реакционноспособным компонентом нитратной системы. Предложены следующие схемы взаимодействия:



Довольно сильное газовыделение из расплавов в ходе выдержки при заданной темпера-

туре (особенно в инертной среде), при которой нитратный расплав еще вполне термически устойчив, является подтверждением протекания подобных реакций.

Плавыв имеют весьма четкое разделение на донную (осадок, состоящий из достаточно крупных частиц, полученных в результате гетерофазного окисления на границе твердое тело—расплав) и верхнюю (состоящую, скорее всего, из ультрадисперсных частиц продуктов взаимодействия, образующихся непосредственно в растворе—расплаве, которые "флотируются" на поверхность расплава микропузырьками газов под действием сил межфазного натяжения на тройной границе раздела твердое тело—расплав—газ) части. В дальнейшем будут рассмотрены спектральные характеристики лишь верхних частей плавок как наиболее представительных.

Спектры диффузного отражения застывших растворов-расплавов CeF_3 в нитратной системе имеют особенности, связанные с наличием собственных интенсивных полос поглощения солевой системы в УФ-диапазоне спектра (резкие максимумы при 210—230 и около 300 нм). Они обусловлены, видимо, собственным поглощением ионов NO_3^- , а также продуктов их термолитиза (NO_2^- , NO_2^+ , NO_2 и др.) и переносом заряда $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ (рис. 1,а). На их фоне полосы поглощения, свойственные продуктам окисления CeF_3 , появляются как уширенные полосы. Спектры диффузного отражения в УФ-диапазоне образцов — продуктов взаимодействия CeF_3 с нитратным расплавом — претерпевают существенное искажение, особенно для образца после термообработки в инертной среде, и приобретают вид слабо выраженной полосы в области 330—350 нм. Ее происхождение, видимо, обусловлено либо электронными переходами в ионе Ce(III) , либо переносом заряда $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$. Так, в последнем случае полоса с максимумом при 225 нм исчезает целиком, уступая место "провалу" в отрицательной области (вероятно, из-за интенсивной люминесценции); в то же время более слабая полоса поглощения нитратной системы при 300 нм уступает место более широкой "цериевой" полосе поглощения. Все описанные выше явления выражены значительно слабее для образца CeF_3 , прошедшего термообработку на воздухе, что является несколько неожиданным.

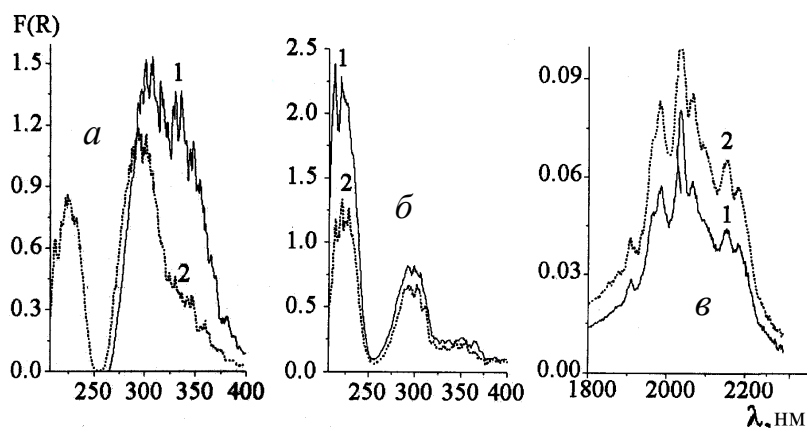
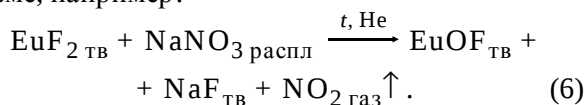


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения солевых плавов CeF_3 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ в УФ-диапазоне спектра (а), а также EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ в УФ- (б) и ближнем ИК- (в) диапазонах спектра, прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — в воздушной среде.

Интенсивность обеих “нитратных” полос поглощения в УФ-диапазоне спектра диффузного отражения системы EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ существенно снижается под действием EuF_2 , особенно для образца, прошедшего термообработку в инертной среде (рис. 1, б). В то же время в ближнем ИК-диапазоне спектра (рис. 1, в) проявляется весьма интенсивная полоса поглощения (в области 1800—2300 нм), обусловленная $4f\text{—}4f$ -электронными переходами в ионах Eu^{3+} . Судя по весьма высокой разрешенности пиков (более значительной в случае образца, прошедшего термообработку в инертной среде), они, скорее всего, принадлежат оксофторидам $\text{Eu}(\text{III})$. Очевидно, это обусловлено тем, что, помимо реакции (5), процесс окисления может проходить и по иной схеме, например:



В результате резкого уменьшения растворимости EuOF (по сравнению с исходным EuF_2), образующегося по реакции (6), последний, возможно, выделяется из расплава в форме ультрадисперсных частиц.

На ИК-спектрах пропускания продуктов взаимодействия CeF_3 и EuF_2 (рис. 2) с нитратным расплавом проявляется очень сильная полоса валентных колебаний NO_3 -групп с минимумом пропускания при 1383 см^{-1} [11]; в случае системы с EuF_2 она уширена значительно сильнее, чем для

системы с CeF_3 , что может свидетельствовать также о большем разупорядочении всей дисперсной системы в последнем случае.

В то же время интенсивность дуплета деформационных колебаний NO_3 -групп при 826 и 836 см^{-1} для обеих систем практически одинакова, хотя соотношение интенсивностей обоих пиков различно для изученных систем. Несколько различаются по интенсивности полосы решеточных колебаний нитратной основы ($\tilde{\nu} = 215$ и 218 см^{-1} , соответственно, для систем CeF_3 и EuF_2). Наиболее интересные для предмета исследования полосы поглощения продуктов взаимодействия лежат в диапазоне примерно $600\text{—}250\text{ см}^{-1}$. Так, основная полоса решеточных колебаний первого из них ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 356\text{ см}^{-1}$) практически совпадает по положению и характерной форме с таковой для крупнокристаллического образца CeO_2 и далеко не соответствует таковым для наноразмерного диоксида церия [11]. Дополнительный пик значительно меньшей интенсивности

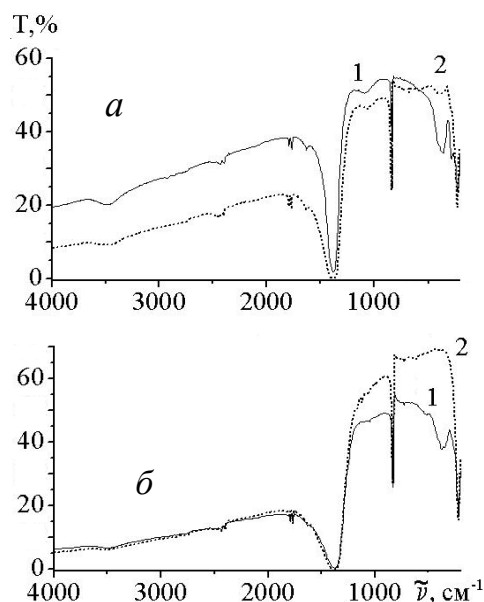


Рис. 2. ИК-спектры пропускания солевых плавов CeF_3 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ (а) и EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ (б), прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — в воздушной среде.

при 278 см^{-1} , возможно, соответствует одному из исходных реагентов (например CeF_3) либо продуктов реакции (например NaF). При этом интенсивность полос поглощения в случае образца CeF_3 , прошедшего термообработку с нитратным расплавом в инертной среде, намного выше по сравнению с прошедшим обработку в воздушной среде (рис. 2). Что касается ИК-спектров нитратной системы с EuF_2 (обработанной в инертной среде), они однозначно подтверждают наличие соединений европия (III), в частности, EuF_3 либо оксофторида европия (наличие раздвоенной полосы с минимумом при 377 см^{-1}) [12]. ИК-спектр поглощения для нитратной системы с EuF_2 , прошедшей термообработку в воздушной среде, не содержит полос в области 380 см^{-1} ; их наличие могло бы подтвердить образование соединений европия (III), в частности, EuF_3 либо оксофторида европия, но это не исключает полностью факт их присутствия в плаве.

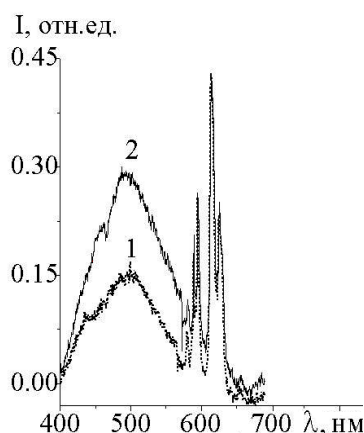


Рис. 3. Спектры люминесценции солевых плавлен EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$, прошедших термообработку: 1 — в инертной (He), 2 — воздушной среде.

Подтверждением предполагаемых механизмов структурообразования в нитратных системах с участием EuF_2 являются их спектры люминесценции (рис. 3). Это, в первую очередь, относится к системе EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$, люминесценция которой проявляется в видимом диапазоне спектра (чего нельзя сказать о системе CeF_3 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$). Узкие пики люминесценции в интервале 550–710 нм соответствуют $4f\text{—}4f$ -электронным переходам в ионах Eu(III) . В целом же разрешенность и интенсивность пиков люминесценции в случае системы EuF_2 — $(\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3)$ значительно ниже, чем для аналогичной системы с фторидом Eu(III) .

Возможно, это в определенной степени связано с наличием оксидной компоненты в продуктах реакции различной структуры, а также, вероятно, с их ультрадисперсностью. Обращает на себя внимание широкая, слабо структурированная полоса излучения со сглаженным максимумом около 500 нм (в случае нижней части образца ее интенсивность гораздо ниже), практически отсутствующая для аналогичной системы с EuF_3 . Ее появление, скорее всего, связано с наличием EuOF либо оксофторидов европия иного состава ($\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ и других), являющихся термодинамически нестабильными и склонных к диспропорционированию при нагреве в вакууме [13] либо при действии УФ-излучения.

Конечно, возникает вопрос, почему термообработка CeF_3 и EuF_2 нитратными расплавами в инертной среде (He) значительно более эффективна по сравнению с воздушной средой. Ответ напрашивается сам собой, если взглянуть на уравнения (4) и (5). В инертной среде парциальное давление кислорода очень низкое (10^{-5} — 10^{-6} атм), что приводит к смещению равновесий процессов вправо. При замене инертной среды на воздушную парциальное давление O_2 возрастает до 0.2 атм, то есть на несколько порядков, что, несомненно, должно сдвигать равновесие процессов влево. Кроме того, молекулярный кислород может инактивировать частицы, инициирующие процессы окисления в нитратном расплаве (NO_2^- , NO_2^+ , NO_2 и другие), тем самым резко снижая скорость процессов окисления. Более того, нельзя исключать ингибирующего влияния молекулярного кислорода на частицы CeF_3 и EuF_2 . Однако в целом механизм парадоксального ослабления кислородом окислительного действия нитратных расплавов по отношению к веществам с восстановительными свойствами остается не исследованным до конца.

ВЫВОДЫ. Проведен синтез ультрадисперсных систем на основе фторида европия и фторида церия в нитратных расплавах в инертной (He) и воздушной средах. Установлено, что взаимодействие CeF_3 и EuF_2 с расплавом $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 350°C приводит к разделению продуктов на донную (грубодисперсную) и верхнюю (ультрадисперсную) части за счет активного газообразования. Обе части существенно различа-

ются по своим спектральным характеристикам. Данные спектроскопии диффузного отражения в УФ-диапазоне спектра, а также ИК-спектроскопии пропускания системы с CeF_3 указывают на его превращение в соединения Ce(IV) , наиболее вероятно, соответствующих фазе CeO_2 , причем это взаимодействие в воздушной среде выражено значительно слабее, чем в инертной. Растворение EuF_2 в нитратном солевом расплаве $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ вызывает его окисление до оксофторида европия, о чем свидетельствуют спектры диффузного отражения и люминесценции, а также исчезновение характерной голубой и появление оранжево-красной люминесценции. Подтверждением этому является наличие характерных полос поглощения в ИК-спектре образца после термообработки в инертной среде. Кислород воздушной среды парадоксальным образом ослабляет окислительные свойства нитратных расплавов по сравнению с таковым в инертной среде. Спектроскопические исследования позволяют сделать предположение о возможности получения продуктов взаимодействия высокой степени дисперсности в исследуемых системах.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної спектроскопії дифузного відбиття, інфрачервоної та люмінесцентної спектроскопії вивчено склад продуктів взаємодії CeF_3 і EuF_2 з розтопом $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 350°C в інертному (He) та повітряному середовищах. Встановлено факт окиснення фторидів церію (III) й європію (II) до CeO_2 та оксофториду європію (III) відповідно. Передбачається можливість формування продуктів реакції в ультрадисперсній формі.

SUMMARY. With methods of electronic spectroscopy of diffuse reflectance, IR and luminescent spectroscopy composition of products of interaction of CeF_3

and EuF_2 with $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ melt at 350°C in an inert medium (He) and in the medium of air is studied. The fact of oxidation of cerium (III) fluoride and europium (II) fluoride to CeO_2 and europium (III) oxyfluoride, respectively, is established. Possibility of formation of products of reaction in the ultra-disperse form is supposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. - Киев: Наук. думка, 1980.
2. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1991.
3. Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом: справочник / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева. -М.: Металлургия, 1977.
4. Волков С.В., Малёваный С.М., Панов Э.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1749—1754.
5. Чергинец В. Химия оксосоединений в ионных расплавах. -Харьков: НТК Институт монокристаллов, 2004.
6. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. -2009. -**53**, № 2. -С. 56—67.
7. Борисов А.В., Шмырева А.Н., Максимчук Н.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2009. -**7**, № 1. -С. 245—254.
8. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др. // Электрохимия. -2012. -**48**, № 10. -С. 1100—1104.
9. Пат. № 59035А України, МКІ7С01F17/00. -Опубл. 15.08.2003; Бюл. № 8.
10. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 10. -С. 85—89.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
12. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск, Наука, 1981.
13. Зинченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефрюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 12.01.2015

УДК 548.736.5

Н.З.Семусь, Ю.Я.Луцишин, С.Я.Пукас, Я.О.Токайчук, Р.Є.Гладишевський

НОВІ ТЕТРАРНІ АЛЮМОГЕРМАНИДИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $Tb_2NiAl_4Ge_2$

Методом електродугової плавки синтезовано дев'ять нових тетрарних сполук $R_2CoAl_4Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu$) та рентгенівським методом порошку визначено їхню кристалічну структуру. З'ясовано, що сполуки кристалізуються зі структурою тетрагонального типу $Tb_2NiAl_4Ge_2$ (символ Пірсона $tI18$, просторова група $I4/mmm$). Вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ у структурі чергуються два види шарів, що містять куби. Один вид шару побудований кубами складу Al_8 , кожен другий куб центрований атомом Co , тоді як другий вид шару викладений дещо деформованими пустими кубами складу R_4Ge_4 .

ВСТУП. Важливою складовою пошуку функціональних неорганічних матеріалів є синтез нових сполук. Детальне вивчення їхньої кристалічної структури необхідне як для практичного впровадження сполук, так і для теоретичного узагальнення знань про речовини. Це також дозволяє виявити кристалохімічні закономірності сполук і, цим самим, зробити процес створення матеріалів на їхній основі цілеспрямованим.

Мета нашої роботи — синтез нових тетрарних алюмогерманідів f - та d -елементів. Сьогодні є відомості про існування 30 сполук у чотирикомпонентних системах $R-\{Fe, Co, Ni, Au, Ag\}-Al-Ge$ (R — рідкісноземельний елемент) [1], кристалічна структура яких належить до шести структурних типів (табл. 1). У структурах типів $Er_5Ni_3Al_3Ge_4$, $Y_3NiAl_3Ge_2$, $Tb_2NiAl_4Ge_2$, Ce_2NiAl_5 , $Ge_{2.64}$ та $SmNiAl_4Ge_2$ усі атоми розміщені в порядкувано, тоді як у структурі типу $Pr(Ag_{0.5}Al_{0.5})_2Ge_{2.2}$ атоми Ag та Al утворюють статистичну суміш. Максимальна кількість сполук знайдена для структурних типів $Y_3NiAl_3Ge_2$ та $Tb_2NiAl_4Ge_2$: 14 та 6 представників відповідно. З рідкісноземельними металами Y та Er утворюються найбільше сполук — 6 та 9.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення дослідження синтезовано зразки складу $R_2CoAl_4Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd-Lu$) сплавлянням чистих металів (вміст основного компонента, % мас.: $Y \geq 99.76$, $Sm \geq 99.83$, $Gd \geq 99.86$, $Tb \geq 99.83$, $Dy \geq 99.83$, $Ho \geq 99.83$, $Er \geq 99.83$, $Tm \geq 99.82$, $Yb \geq 99.82$, $Lu \geq 99.83$, $Co \geq 99.99$, $Al \geq 99.998$ та $Ge 99.999$) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі з вольфрамовим електродом. Для очищення аргону як гетер вико-

ристано пористий титан. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцевих ампулах при $600^\circ C$ протягом 1800 год, потім загартовано у холодній воді. Після сплавляння зразки перевірено на втрату маси, яка в середньому не перевищувала 1%. Масиви дифракційних даних від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння $Fe K_\alpha$) та STOE STADI P (проміння $Cu K_\alpha$). Уточнення кристалічної структури здійснено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [16].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Визначено, що всі сплави є однофазними та містять сполуку зі структурою типу $Tb_2NiAl_4Ge_2$. Підтверджено існування сполуки з Er і вперше встанов-

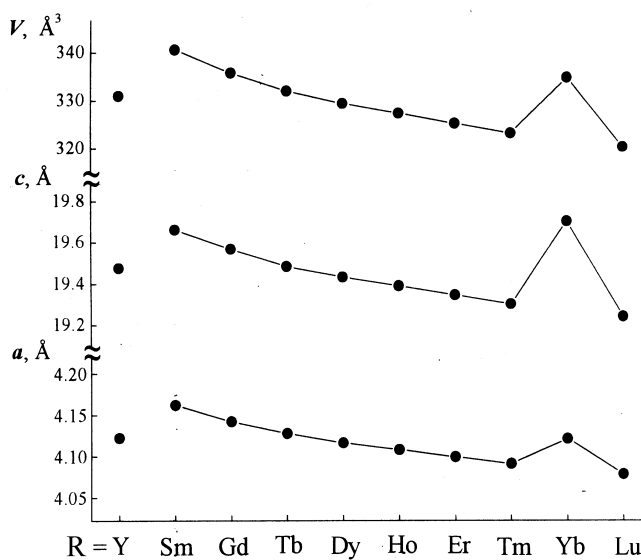


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок сполук $R_2CoAl_4Ge_2$ від рідкісноземельного металу.

лено утворення сполук з Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb та Lu. Параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук $R_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ представлено у табл. 2; вони закономірно зменшуються при переході від Sm до Lu (рис. 1). Параметри елементарної комірки сполуки з Yb не вкладаються в загальну закономірність, що може бути пояснено валентним станом Yb(II).

У табл. 3 наведено експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури тетрарної сполуки $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$, а на рис. 2 зображено дифрактограми відповідного сплаву.

Структура тетрагонального типу $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ має впорядковане розташування всіх атомів і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи $I4/mmm$.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ подано у табл. 4, міжатомні відстані та координаційні многогранники атомів, зображені за допомогою програми ATOMS [17], — у табл. 5. У структурі $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ координаційний многогранник для атома Co складається лише з атомів Al, які формують куб (Al_8). Координаційний поліедр для атома Ge побудований з атомів двох сортів, Ho та Al, і має форму тетрагональної антипризми складу Ho_4Al_4 з одним додатковим атомом Ho навпроти квадратної основи, утвореної атомами Ho. Атом Al розміщений в центрі тетрагональної призми складу $\text{Ho}_2\text{Co}_2\text{Al}_4$ з трьома додатковими атомами — двома атомами Ge навпроти бокових граней складу Ho_2Al_2 та одним Al навпроти ребра призми з атомів Co. Координаційний многогранник для атома Ho — пентагональна призма складу $\text{Ho}_4\text{Al}_2\text{Ge}_4$ з чотирма додатковими атомами Ho навпроти двох прямокутних та двох п'ятикутних граней, двома атомами Al та одним атомом Ge навпроти трьох інших прямокутних граней та ще одним атомом Co навпроти ребра призми з атомів Al.

Т а б л и ц я 2

Параметри елементарних комірок сполук $R_2CoAl_4Ge_2$
(структурний тип $Tb_2NiAl_4Ge_2$, $tI18$, $I4/mmm$)

Сполука	<i>a</i>	<i>c</i>	V, Å ³
	Å		
Y ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.12206(2)	19.4750(2)	330.908(6)
Sm ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.1617(3)	19.661(2)	340.52(4)
Gd ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.1419(2)	19.567(1)	335.69(3)
Tb ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.1277(2)	19.482(1)	331.93(3)
Dy ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.1164(2)	19.431(1)	329.25(4)
Ho ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.10681(5)	19.3824(3)	326.901(7)
Er ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.0993(2)	19.344(1)	325.07(4)
Er ₂ CoAl ₄ Ge ₂ [10]	4.0970	19.343	324.68
Tm ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.0911(3)	19.301(2)	323.04(4)
Yb ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.1213(6)	19.700(3)	334.62(8)
Lu ₂ CoAl ₄ Ge ₂	4.0788(3)	19.240(2)	320.09(4)

Т а б л и ц я 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки $Ho_2CoAl_4Ge_2$

Параметри	Значення
Структурний тип	$Tb_2NiAl_4Ge_2$
Символ Пірсона	$tI18$
Просторова група	$I4/mmm$
Параметри комірки, $\text{\AA}$	$a=4.10681(5); c=19.3824(3)$
Об'єм комірки $V, \text{\AA}^3$	326.901(7)
Кількість формульних одиниць Z	2
Густина $D_X, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	6.522
Дифрактометр	STOE STADI P
Проміння	$CuK_{\alpha 1}$
Метод сканування	$2\theta/\omega$
Інтервал $2\theta, ^\circ$	6.000—117.345
Крок сканування, $^\circ$	0.015
Час сканування в точці, с	780
Текстура G [напрям]	1.199(1) [001]
Кількість відбить	103
Нульове значення $2\theta, ^\circ$	-0.0031(6)
Ширина піків U, V, W	0.066(3), -0.007(2), 0.012(1)
Змішування η	0.705(5)
Асиметрія піків C_M	-0.057(3)
Кількість уточнених параметрів	17
Фактори достовірності	
R_B, R_P, R_{wp}	0.084, 0.0199, 0.0271
Фактор добротності S	0.75

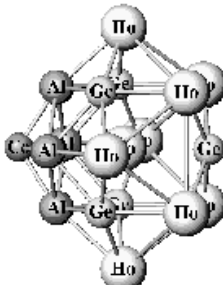
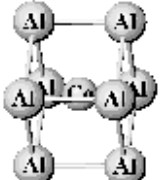
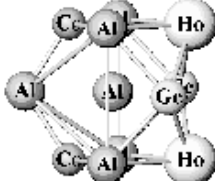
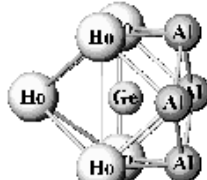
Т а б л и ц я 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ho_2CoAl_4Ge_2$ (структурний тип $Tb_2NiAl_4Ge_2$, $tI18$, $I4/mmm$, $a=4.10681(5)$, $c=19.3824(3) \text{\AA}$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{iso}, \text{\AA}^2$
		x	y	z	
Ho	$4e$	0	0	0.1845(1)	0.47(3)
Co	$2a$	0	0	0	0.51(8)
Al	$8g$	0	1/2	0.0645(2)	1.07(5)
Ge	$4e$	0	0	0.3351(1)	0.38(4)

Т а б л и ц я 5

Міжатомні відстані в структурі сполуки $Ho_2CoAl_4Ge_2$ та координаційні многогранники атомів

Атоми	$\delta, \text{\AA}$	Многогранник
Ho	– 1 Ge 2.919(3) – 4 Ge 2.929(1) – 4 Al 3.103(3) – 1 Co 3.576(2) – 4 Ho 3.858(2) – 4 Ho 4.107(1)	
Co	– 8 Al 2.404(2)	
Al	– 2 Co 2.404(2) – 1 Al 2.500(6) – 2 Ge 2.829(3) – 4 Al 2.904(1) – 2 Ho 3.103(3)	
Ge	– 4 Al 2.829(3) – 1 Ho 2.919(3) – 4 Ho 2.929(1)	

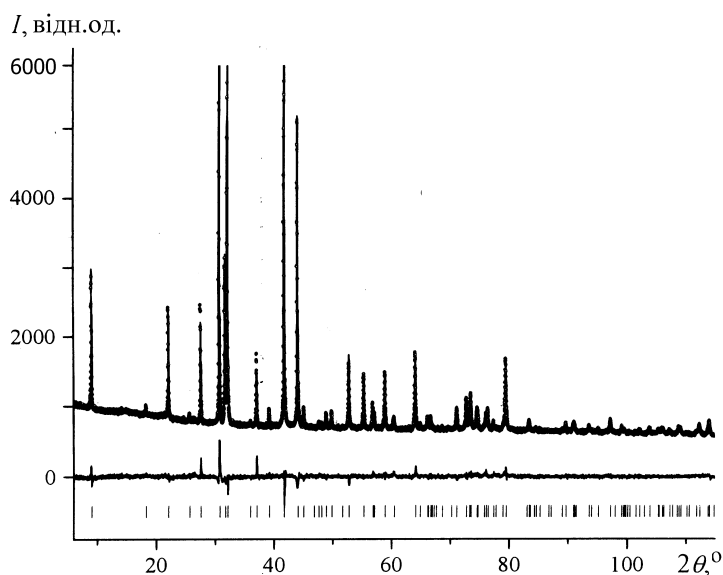


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетравної сполуки $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ (проміння $\text{CuK}\alpha_1$).

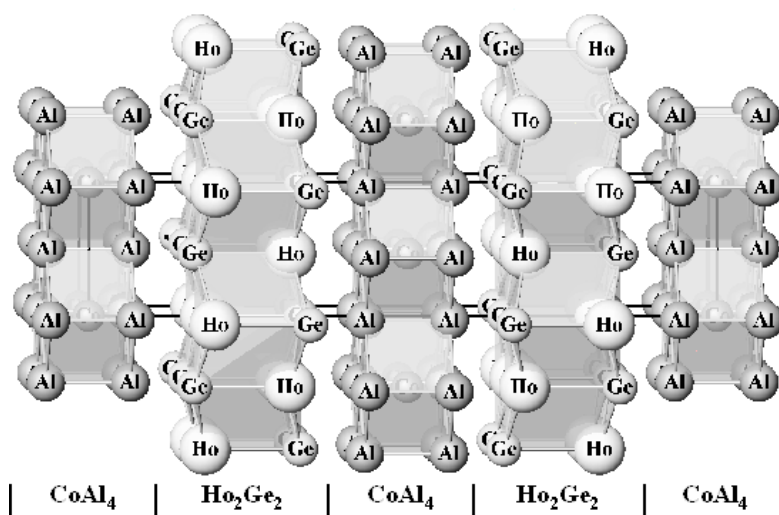


Рис. 3. Чергування двох видів шарів вздовж кристалографічного напрямку [001] у структурі сполуки $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$.

Структуру сполуки $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ можна розглядати як чергування двох видів шарів, що містять куби, вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 3). Один вид шару побудований кубами складу Al_8 , кожен другий куб центрований атомом Co , тоді як інший вид шару викладений дещо деформованими пустими кубами складу Ho_4Ge_4 . Формулу сполуки можна представити як $\text{CoAl}_4 + \text{Ho}_2\text{Ge}_2 = \text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$.

РЕЗЮМЕ. Методом електродугової плавки синтезовані дев'ять нових четверних сполук $\text{R}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) і рентгеновським методом порошка определена їх кристалічна структура. Установлено, що сполуки кристалізуються со структурою тетрагонального типу $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ (символ Пирсона $tI18$, просторова група $I4/mmm$). Вдоль кристалографічного напрямку [001] в структурі чередуються два види шарів, які складаються з кубів. Один вид шару побудований з кубів складу Al_8 , атом Co центрує кожен другий куб, тоді як другий вид шару містить дещо деформовані пусті куби складу R_4Ge_4 .

SUMMARY. Nine new quaternary compounds $\text{R}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) were synthesized by arc-melting and their crystal structures determined by X-ray powder diffraction. The compounds crystallize in the tetragonal structure type $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ (Pearson symbol $tI18$, space group $I4/mmm$). In the structure along the crystallographic direction [001] two kinds of layer that contain cubes alternate. One kind of layer is built by cubes of composition Al_8 , every second cube being centered by Co atom, where as another kind of layer consists of slightly deformed empty cubes of composition R_4Ge_4 .

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* / Eds. P.Villars, K.Cenzual. -Materials Park: ASM International (OH), Release 2013/14.
2. *Demchenko P.Y., Konczyk J., Demchenko G. et al.* // *Acta Crystallogr. C.* -2006. -**62**. -P. i29–i31.
3. *Семусь Н.З., Луцишин Ю.Я., Гладішевський Р.С., Галєз Ф.* // Тези доп. XVIII Укр. конф. з неорган. хімії. -Харків, 2011. -С. 195.
4. *Семусь Н., Луцишин Ю., Пукас С. та ін.* // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2014. -**55**. -С. 135–141.
5. *Демченко Г., Демченко П.* // Там же. -2010. -**51**. С. 45–51.
6. *Демченко Г., Демченко П., Гладішевський Р.* // *Зб. наук. праць 11 наук. конф. Львів. хім. читання.* -Львів, 2007. -С. Н59.
7. *Zhao J.T., Parthe E.* // *Acta Crystallogr. C.* -1990. -**46**.

- P. 2273—2276.
8. *Demchenko G., Konczyk J., Demchenko P.Y. et al.* // *Acta Crystallogr. E.* -2005. -**61**. -P. i273—i274.
9. *Семусьо Н., Луцишин Ю., Гладисевський Р., Галез Ф.* // 36. наук. праць 13 наук. конф. "Львів. хім. читання". -Львів, 2011. -С. Н65.
10. *Demchenko G., Demchenko P., Gladyshevskii R., Muratova L.* // *Coll. Abs. X. Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.* -Lviv, 2007. -P. 51.
11. *Sieve B., Trikalitis P.N., Kanatzidis M.G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2002. -**628**. -P. 1568—1574.
12. *Demchenko G., Konczyk J., Demchenko P. et al.* // *Chem. Met. Alloys.* -2008. -**1**. -P. 254—260.
13. *Kozak R., Akselrud L.G., Pietraszko A., Gladyshevskii R.* // *Acta Crystallogr. A.* -2011. -**67**. -P. C618.
14. *Sieve B., Chen X., Cowen J.A. et al.* // *Chem. Mater.* -1999. -**11**. -P. 2451—2455.
15. *Wu X., Kanatzidis M.G.* // *J. Solid State Chem.* -2005. -**178**. -P. 3233—3242.
16. *Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O.* // *J. Appl. Crystallogr.* -1995. -**28**. -P. 366—367.
17. *Dowty E.* *ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures.* -Kingsport (TN), 1999.

Львівський національний університет
ім. Івана Франка

Надійшла 29.12.2014

УДК 546.26-162:541.13:549.21

М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, Г.И.Довбешко, Г.Я.Колбасов**СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Из многостенных углеродных нанотрубок химически синтезирован восстановленный оксид графена. Применяя подходящий окислитель, можно продольно “развернуть” нанотрубки с образованием нанолент оксида графена, а затем, воздействуя восстановителем, получить восстановленный оксид графена. Выбор окислителя и восстановителя осуществлен с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов карбоксигрупп. Показано, что требуемый потенциал окислителя в кислой среде должен быть выше +0.528 В, а восстановителя — в щелочной среде, ниже –1.148 В. Синтезированные продукты использованы в качестве электродного материала для кислородных электродов химических источников тока. Исследованы вольт-амперные характеристики кислородных электродов на основе материалов, полученных с применением окислителей $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и восстановителей NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 . Установлено, что электрохимические характеристики электродов из восстановленного оксида графена зависят от окислительно-восстановительной способности реагентов. Восстановленный оксид графена является перспективным электродным материалом.

ВВЕДЕНИЕ. Применение воздушного или кислородного электрода в устройствах, генерирующих электрическую энергию, весьма перспективно, так как не создает экологических проблем и позволяет экономить невозобновляемые природные ресурсы. Воздушный и кислородный электрод в источниках тока представляет собой трехфазную систему электрод—электролит—газ, в которой процессы генерации электрического тока локализованы на границе раздела фаз. Величина тока, генерируемая на таком газодиффузионном электроде, зависит от величины зоны тройного контакта этих трех фаз. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между ними и определяет в основном величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстановления кислорода в настоящее время является платина, однако она имеет существенный недостаток — высокую цену. Существует огромное количество работ, направленных на исследование других эффективных катализаторов, например [1]. Вторая важная проблема — каталитически активный и стабильный носитель. В работах [2–4] показано преимущество углеродных нанотрубок в качестве носителя катализаторов. В настоящее время актуальны исследования нового наноуглеродного материала графена в качестве электродного ма-

териала для литий-ионных аккумуляторов [5] и носителя для катализаторов в топливных элементах [6–10].

Известны следующие методы получения графена из углеродных нанотрубок: интеркаляцией щелочно-земельных элементов [11, 12] и азота [13]; плазменным травлением [14–16]; микроволновым [17, 18], ультразвуковым [21, 22], электрохимическим [27] разворачиванием; каталитическим разворачиванием наночастицами металлов [19, 20]; воздействием лазерного излучения [23], электрического тока [24], зонда сканирующего туннельного микроскопа [26]; высокотемпературного гидрирования [25]; окислительно-восстановительным химическим синтезом [28, 29].

Химический синтез графенов включает стадию получения оксида графена (ОГ) и его последующего восстановления с получением так называемого восстановленного оксида графена (ВОГ). Синтез, структура и химические свойства оксида графена и восстановленного оксида графена были систематизированы и подробно описаны в обзорах [28–31].

Цель работы — исследование влияния окислителя и восстановителя в химическом синтезе ВОГ из многостенных углеродных нанотрубок на электрохимические характеристики кислородного электрода на его основе.

© М.О.Данилов, И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, Г.И.Довбешко, Г.Я.Колбасов, 2015

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Применяли реактивы марки х.ч.: H_2SO_4 (98 %), HF (40 %), HCl (35 %), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{NaNH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , H_2PtCl_6 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KOH . Для приготовления растворов и промывки брали бидистиллированную воду.

В качестве прекурсора использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе. Внешний диаметр МУНТ составлял около 10–40 нм, удельная поверхность — $230 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность 25–30 $\text{г}/\text{дм}^3$, количество стенок — от 8 до 15. МУНТ очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты.

Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H_2PtCl_6 и 0.2 % ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении $\pm 1 \text{ В}$ в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с.

Для синтеза ВОГ 1 г МУНТ диспергировали в 30 мл H_2SO_4 (98 %) при перемешивании в течение часа. Затем добавляли 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и периодически перемешивали на протяжении 72 ч. Далее проводили фильтрацию дисперсии с промывкой в HCl (10 %) и дистиллированной воде на плотном узкопористом бумажном фильтре. Восстановление продукта вели аналогично методике [32].

Методика получения ВОГ с использованием KMnO_4 описана в работе [32].

Синтезированные материалы ВОГ применяли как активный слой в кислородных электродах. Прессованием изготавливали двухслойные кислородные электроды. Гидрофобный слой содержал $0.07 \text{ г}/\text{см}^2$ ацетиленовой сажи и 25 % политетрафторэтилена, а активный слой — $0.02 \text{ г}/\text{см}^2$ синтезированного материала и 5 % политетрафторэтилена.

Кислородные электроды испытывали на макете топливного элемента [33], при этом в качестве анода использовали цинковый электрод. Электролитом служил раствор 6 М KOH , источником кислорода — U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0.01 МПа. Перед проведением измерений кислородный электрод продували кислородом в течение часа. Электродом сравнения был хлорсеребряный электрод, соединенный солевым

мостиком. Нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме.

Полученные образцы ВОГ исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 при излучении $\text{CuK}\alpha$. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью Raman-микроскопа (Renishaw) при возбуждении He–Ne лазером с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ нм}$. Положение референтного образца Si на 520 см^{-1} использовали в качестве репера для калибровки волновых чисел. Для сбора и анализа данных КР применяли программное обеспечение WiRE 3.4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. МУНТ имеют напряженную структуру графеновых слоев, что приводит к уменьшению энергии связи между атомами углерода в графеновом слое. Используя подходящий сильный окислитель, можно продольно “развернуть” (“unzipping”) нанотрубки с образованием нанолент ОГ, а затем, воздействуя сильным восстановителем, получить ВОГ.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [34] (табл. 1), для его окисления в кислой среде необходимо использовать окислители с потенциалами электроположительнее +0.528 В. Можно предположить, что в щелочной среде для окисления углерода необходим потенциал электроположительнее –0.603 В.

Т а б л и ц а 1

Стандартные электродные потенциалы окисления углерода

Кислая среда	E^0 , В	Щелочная среда	E^0 , В
$\text{C}, \text{H}^+/\text{CH}_3\text{OH}$	–0.32	$\text{C}/\text{CH}_3\text{OH}, \text{OH}^-$	–1.48
$\text{HCHO}_2, \text{H}^+/\text{C}$	+0.528	$\text{CHO}^{2-}/\text{C}, \text{OH}^-$	–0.603
$\text{CO}, \text{H}^+/\text{C}$	+0.518	$\text{CO}_3^{2-}/\text{C}, \text{OH}^-$	–0.766
$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}^+/\text{C}$	+0.207		

Наиболее известные сильные окислители (кислая / щелочная среда) — KMnO_4 (+1.69 В/+0.588 В); O_3 (+2.075 В/+1.247 В); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (+1.36 В/—); OsO_4 (+1.02 В/+0.17 В); FeO_4^{2-} (+2.07 В/+0.8 В), а также ряд других [34]. Однако, если процесс разрыва углеродных связей в нанотрубках обусловлен кинетическими ограничениями, то термодинамическая редокс-шкала для данного процес-

са не подходит. Соответственно, для восстановления ОГ в щелочной среде необходимо использовать восстановители с потенциалами электроотрицательнее -1.148 В (табл. 2). В кислой среде — электроотрицательнее -0.320 В.

Т а б л и ц а 2

Стандартные электродные потенциалы восстановления углерода

Кислая среда	E^0 , В	Щелочная среда	E^0 , В
$C/CH_3OH, OH^-$	-1.148	$C, H^+/CH_3OH$	-0.320
$CHO^{2-}/C, OH^-$	-0.603	$HCHO_2, H^+/C$	$+0.528$
$CO_3^{2-}/C, OH^-$	-0.766	$H_2CO_3, H^+/C$	$+0.270$

Для окисления МУНТ в кислой среде применяли окислители $KMnO_4$ ($+1.69$ В) и $K_2Cr_2O_7$ ($+1.36$ В). В качестве восстановителей использовали растворы гипофосфита натрия (-1.51 В) и сульфита натрия (-0.936 В) в щелочной среде [34]. На рис. 1 представлены микрофотографии ВОГ, восстановленного сульфитом (а) и гипофосфитом натрия (б) из ОГ, полученного окислением МУНТ с помощью перманганата калия. На рис. 2 приведены рентгенограммы продуктов, синтезированных восстановлением гипофосфитом (кривая H-RGO-Mn) и сульфитом натрия (кривая S-RGO-Mn). Рентгеноструктурный анализ показал наличие двух пиков, один соответствует рефлексу от межплоскостного расстояния между графеновыми слоями и находится при $2\theta = 25.6^\circ$, а второй вблизи $2\theta = 21^\circ$ соответствует SiO_2 , расстояние между плоскостями в графене получается равным 3.43 Å, что больше расстояния в графите (3.35 Å). Ис-

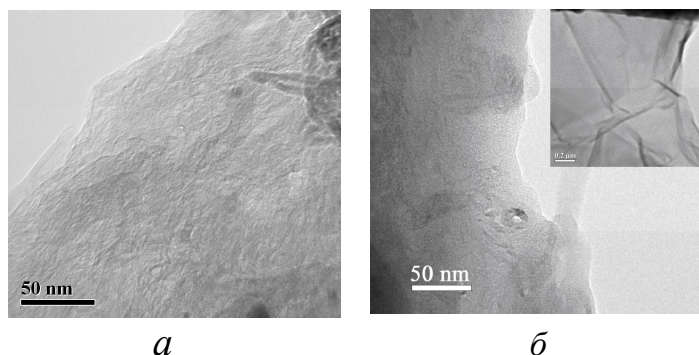


Рис. 1. Микрофотографии образцов S-RGO-Mn (а) и H-RGO-Mn (б).

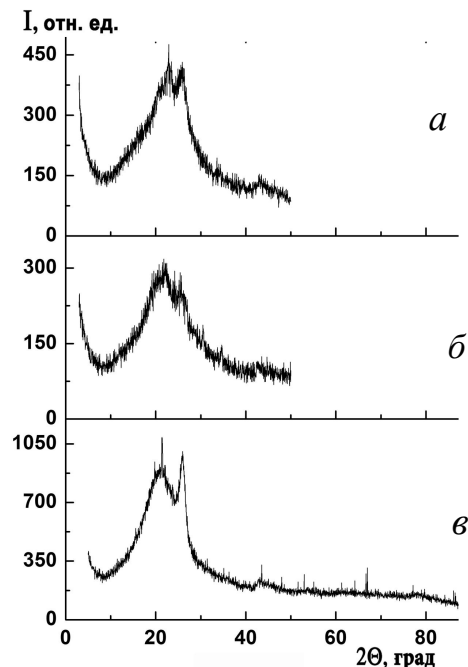


Рис. 2. Рентгенограммы исходных МУНТ (MWCNT) (а) и образцов ВОГ — S-RGO-Mn (б); H-RGO-Mn (в).

ходные нанотрубки и синтезированные образцы ВОГ имеют подобные рефлексы, только в случае ВОГ правый рефлекс ($2\theta = 25.6^\circ$) становится шире, кристалличность образца после обработки ухудшается, что свидетельствует об уменьшении размера частичек.

На рис. 3 представлены характеристики кислородных электродов на основе ВОГ, полученного восстановлением гипофосфитом натрия МУНТ, окисленных $K_2Cr_2O_7$ (H-RGO-Cr) (кривая 2) и перманганатом калия (H-RGO-Mn) (кривая 3). Как видно из вольт-амперных кривых, электроды на основе H-RGO-Mn имеют лучшие характеристики, чем электроды на основе H-RGO-Cr. Следовательно, электрохимические свойства кислородных электродов коррелируют с окислительной способностью используемых окислителей.

Главная особенность спектров комбинационного рассеяния (рис. 4) графитовой структуры — так называемая G-полоса (1600 см^{-1}) с E_{1g} -симметрией в Γ -точке зоны Бриллюэна [35], что соотносится с упорядочением кристаллической решетки графита. Вторая особенность графитоподобных материалов — D-полоса, которая ха-

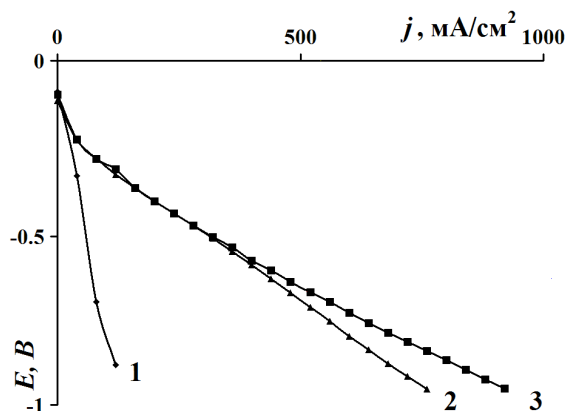


Рис. 3. Нагрузочные характеристики кислородных электродов с различным активным слоем: исходные МУНТ (1); H-RGO-Cr (2); H-RGO-Mn (3).

характеризует разупорядоченность графенового слоя решетки [36, 37] и относится к дыхательным колебаниям колец графенового слоя в точке К зоны Бриллюэна. Полоса второго порядка этой моды (2D-полоса) регистрируется при 2600–2700 cm^{-1} , имеет интенсивность, которая обычно превышает колебания второго порядка и демонстрирует сильное электронно-фононное взаимодействие. Характерной особенностью спектров комбинационного рассеяния МУНТ является полуширина G-полосы, равная 50 cm^{-1} , и больше 60 cm^{-1} для D-полосы, а также отношение интенсивностей D/G больше единицы. На высокочастотной части спектра G-полосы можно также регистрировать D-полосу [38]. В спектре комбинационного рассеяния монослоя графена наблюдаются G и 2D-полосы и нет D-полосы, интенсивность 2D-полосы больше, чем G-полосы. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц графена содержит G, D и 2D-полосы, так же, как и МУНТ. Форма и отношение интенсивности 2D-полосы к G-полосе могут быть использованы в качестве характеристики для определения числа слоев графеновых листов [37, 38].

Исходные МУНТ (рис. 4, а) имеют D-полосу 1322 cm^{-1} , 2D-полосу 2647 cm^{-1} , G-полоса состоит из двух полос: 1570 и 1598 cm^{-1} (D/-полоса); полосы около 1130 cm^{-1} и колебательные полосы 226.5 и 344.6 cm^{-1} . После обработки KMnO_4 (б) или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в) спектры изменились, и полосы колебания расположены при 193, 424 и 235, 349 cm^{-1} соответственно, что должно быть признаком неоднородности углеродных нанотрубок или

изменений после обработки. После окисления KMnO_4 (б) G- и D-полосы стали шире (одиночная G-полоса 1587 cm^{-1} и D-полоса 1328 cm^{-1} , интенсивность D-полосы больше, чем G-полосы), количество дефектов увеличилось и электрон-фононное взаимодействие стало меньше. Интенсивность 2D-полосы небольшая и ангармоничность стала больше, для исходных МУНТ (а) значение ангармоничности равняется 3 cm^{-1} , для МУНТ, окисленных KMnO_4 (б), составляет 13 cm^{-1} . Из анализа спектров следует, что размер частиц стал меньше после окисления KMnO_4 , чем у исходных нанотрубок. Окисление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводит к меньшим изменениям нанотрубок, чем окисление KMnO_4 . Спектры H-RGO-Cr (в) похожи на спектры исходных МУНТ (а) с дополнительными дефектами, однако количество дефектов меньше, чем в случае H-RGO-Mn (б). Интенсивность D-полосы стала больше, чем для G-полосы, интенсивность 2D-полосы меньше, чем в случае исходных МУНТ (а), и ангармоничность

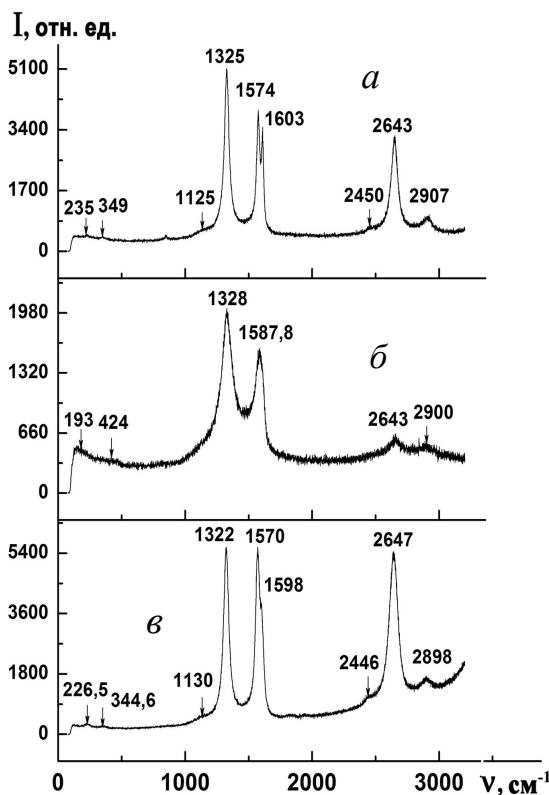


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния ($\lambda = 633$ нм, интенсивность 50 %) образцов: исходные МУНТ (MWCNT) (а); H-RGO-Mn (б) и H-RGO-Cr (в).

полосы 2D (7 см^{-1}) больше, чем в случае исходных нанотрубок (3 см^{-1}), и меньше, чем для H-RGO-Mn (δ) (13 см^{-1}). Мы полагаем, что после окисления KMnO_4 МУНТ претерпевают больше изменений в структуре, чем при действии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ϵ). Количество дефектов увеличилось, размеры частиц уменьшились, и нанотрубки раскрылись лучше, чем в случае окисления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, число слоев графена при этом снизилось или осталось таким же, как и в углеродных нанотрубках.

На рис. 5, *a* представлены вольт-амперные зависимости кислородных электродов на основе ВОГ, полученного окислением МУНТ перманганатом калия с последующим восстановлением сульфитом натрия (кривая 2) (S-RGO-Mn) и гипофосфитом натрия (кривая 3) (H-RGO-Mn). Как видно, электроды на основе H-RGO-Mn при одном и том же потенциале имеют большие токи, чем электроды на основе S-RGO-Mn. Следовательно, электрохимические свойства кислородных электродов так же коррелируют с восстановительной способностью используемых восстановителей. Следует отметить, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал сульфита натрия в щелочной среде ($E^0 = -0.936 \text{ В}$) более положительный необходимого, по нашему мнению, потенциала восстановления ОГ в щелочной среде $E^0 = -1.148 \text{ В}$ [34]. Можно предположить, что сульфит натрия частично восстанавливает некоторые карбоксигруппы, потенциал восстановления которых выше -0.936 В , и это приводит к разнице в характеристиках кислородных электродов на основе S-RGO-Mn.

На рис. 5, *б* представлены сравнительные характеристики кислородных электродов на основе синтезированного ВОГ и МУНТ с нанесенной платиной. Как видно из рисунка, электроды на основе H-RGO-Mn (кривая 2) по своим электрокаталитическим характеристикам приближаются к электродам на основе платиносодержащих материалов (кривая 3). Кислородные электроды на основе восстановленного оксида графена в гальваностатическом режиме при плотностях тока 200 мА/см^2 были стабильны в течение шести месяцев.

ВЫВОДЫ. Установлено, что, используя стандартную окислительно-восстановительную шкалу потенциалов, можно проводить выбор окислителей и восстановителей для синтеза восстановленного оксида графена из многостенных угле-

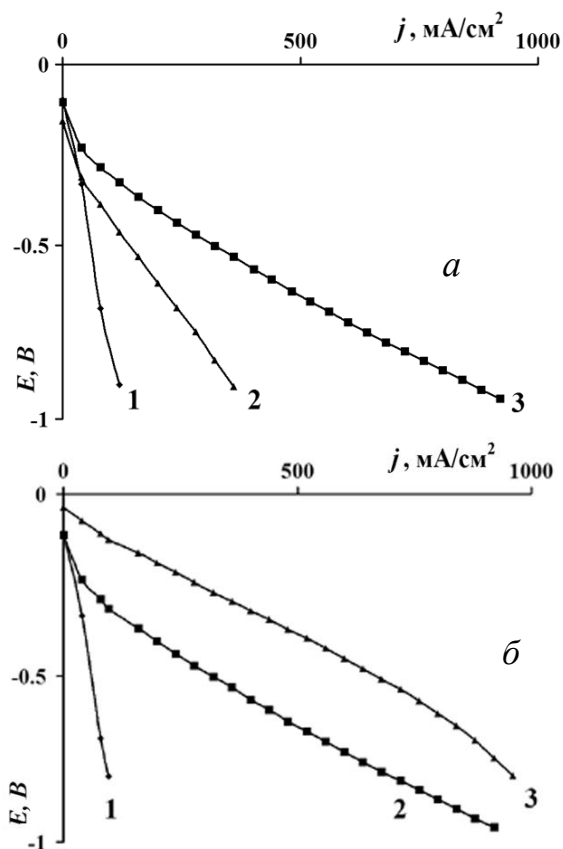


Рис. 5. Нагрузочные характеристики кислородных электродов с различным активным слоем: *a* — исходные МУНТ (1); S-RGO-Mn (2); H-RGO-Mn (3); *б* — исходные МУНТ (1); H-RGO-Mn (2); МУНТ с 10 % мас. Pt (3).

родных нанотрубок. Показано, что полученный восстановленный оксид графена является перспективным носителем катализаторов для кислородных электродов топливных элементов, который может заменить коммерческие электродные материалы, содержащие платину.

РЕЗЮМЕ. З багатостінних вуглецевих нанотрубок хімічно синтезовано відновлений оксид графену. Застосовуючи відповідний окислювач, можна поздовжньо “розгорнути” нанотрубки з утворенням нанострічок оксиду графену, а потім, впливаючи відновником, отримати відновлений оксид графену. Окислювач і відновник обрано з допомогою стандартних окислювально-відновних потенціалів карбоксигруп. Показано, що необхідний потенціал окислювача в кислому середовищі повинен бути вище $+0.528 \text{ В}$, а відновника — в лужному середовищі, нижче -1.148 В . Синтезовані продукти використані в якості електродного матеріалу для кисневих електродів хімічних дже-

рел струму. Досліджено вольт-амперні характеристики кисневих електродів на основі матеріалів, одержаних із застосуванням окислювачів $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ і відновників NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 . Встановлено, що електрохімічні характеристики електродів з відновленого оксиду графену залежать від окислювально-відновної здатності реагентів. Відновлений оксид графену є перспективним електродним матеріалом.

SUMMARY. Reduced graphene oxide (RGO) was obtained by chemical synthesis from multi walled carbon nanotubes. Using a suitable oxidant, we longitudinally “unzipped” nanotubes to form graphene oxide nanoribbons and then obtained RGO with a proper reductant. Standard redox potentials of carboxy groups were used for choosing oxidant and reductant. It has been shown that the required oxidant potential in acid medium should be more +0.528 V and reductant potential in alkaline medium — less –1.148 V. Current-potential curves for oxygen electrodes based on RGO, obtained by using the oxidants $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ and reductants NaH_2PO_2 , Na_2SO_3 , were analyzed. The electrochemical characteristics of RGO in the oxygen reduction reaction were depended on the redox power of the reagents. We demonstrated that obtained RGO could be promising material for oxygen electrodes of fuel cells.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H. et al. // J. Power Sourc. -2009. -**187**, № 1. -P. 39—48.
2. Soehn M., Lebert M., Wirth T. et al. // Ibid. -2008. -**176**, № 2. -P. 494—498.
3. Hsieh C.-T., Lin J.-Yi., Wei J.-L. // Int. J. Hydrogen Energy. -2009. -**34**, № 2. -P. 685—693.
4. Wang X., Waje M., Yan Y. // Electrochem. Solid-State Lett. -2005. -**8**, № 1. -P. A42 —A44.
5. Wang G., Shen X., Yao J. et al. // Carbon. -2009. -**47**, № 8. -P. 2049—2053.
6. Xin Y., Liu J., Jie X. et al. // Electrochim. Acta. -2012. -**60**. -P. 354—358.
7. Lin Z., Waller G., Liu Y. et al. // Adv. Energy Mater. -2012. -**2**, № 7. -P. 884—888.
8. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B. et al. // ACS Nano. -2010. -**4**. -P. 1321—1326.
9. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2012. -**14**. -P. 3381—3387.
10. Shao Y., Zhang S., Wang C. et al. // J. Power Sourc. -2010. -**195**. -P. 4600—4605.
11. Cano-Marquez A.G., Rodriguez-Macias F.J., Campos-Delgado J. et al. // Nano Lett. -2009. -**9**. -P. 1527—1533.
12. Kosynkin D.V., Lu W., Sinitskii A. et al. // ACS Nano. -2011. -**5**. -P. 968—974.
13. Morelos-Gomez A., Vega-Dtaz S.M., Gonzalez V.J. et al. // Ibid. -2012. -**6**. -P. 2261—2272.
14. Jiao L., Zhang L., Wang X. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 877—880.
15. Valentini L. // Diamond & Related Materials. -2011. -**20**. -P. 445—448.
16. Mohammadi S., Kolahdoud Z., Darbari S. et al. // Carbon. -2013. -**52**. -P. 451—463.
17. Janowska I., Ersen O., Jacob T. et al. // Appl. Catal. A. -2009. -**371**. -P. 22—30.
18. Vadahanambi S., Jung J.-H., Kumar R. et al. // Carbon. -2013. -**53**. -P. 391—398.
19. Elias A.L., Botello-Mendez As.R., Meneses-Rodriguez D. et al. // Nano Lett. -2009. -**10**. -P. 366—372.
20. Parashar U.K., Bhandari S., Srivastava R.K. et al. // Nanoscale. -2011. -**3**. -P. 3876—3882.
21. Jiao L., Wang X., Diankov G. et al. // Nat. Nanotechnol. -2010. -**5**. -P. 321—325.
22. Xie L., Wang H., Jin C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**. -P. 10394—10397.
23. Kumar P., Panchakarla L.S., Rao C.N.R. // Nanoscale. -2011. -**3**. -P. 2127—2129.
24. Kim K., Sussman A., Zettl A. // ACS Nano. -2010. -**4**. -P. 1362—1366.
25. Talyzin A.V., Luzan S., Anoshkin I.V. et al. // ACS Nano. -2011. -**5**. -P. 5132—5140.
26. Pavia M.C., Xu W., Proenca M.F. et al. // Nano Lett. -2010. -**10**. -P. 1764—1768.
27. Shinde D.B., Degupta J., Kushwaha A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**. -P. 4168—4171.
28. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al. // Nature. -2009. -**458**. -P. 872—876.
29. Zhang S., Zhu L., Song H. et al. // J. Mater. Chem. -2012. -**22**. -P. 22150—22154.
30. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // Adv. Mater. -2010. -**22**. -P. 3906—3924.
31. Pei S., Cheng H.-M. // Carbon. -2012. -**50**, № 9. -P. 3210—3228.
32. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. // J. Nanostruct. Chem. -2013. -**3**, № 49. -P. 1—5.
33. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. // Russian J. Appl. Chem. -2012. -**85**. -P. 1536—1540.
34. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. -1989. -**18**. -P. 1—21.
35. Nemanich R.J., Solin S.A. // Solid State Comm. -1977. -**23**. -P. 417—420.
36. Nemanich R., Solin S. // Phys. Rev. B. -1979. -**20**, № 2. -P. 392—401.
37. Vidano R., Fishbach D. // Solid State Comm. -1981. -**39**, № 2. -P. 341—344.
38. Ferrari A., Basko D. // Nature Nanotechnology. -2013. -**8**. -P. 235—246.

Інститут общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Інститут фізики НАН України, Київ

Поступила 24.12.2014

Э.В.Панов, О.И.Милованова, С.М.Малеваный

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСПЛАВЕ KNO_3

Изучена микроструктура и газовая чувствительность (S) к парам этанола и ацетона электропроводности толстых пленок из порошков $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (0–10 % мол.), синтезированных в расплаве KNO_3 (450 °C). Методами XRD, TEM, EDX-анализа, электропроводности показано, что $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ — касситерит; размер зерна SnO_2 (11–30 нм) уменьшается с увеличением концентрации MoO_3 , а S возрастает до содержания 10 % MoO_3 для этанола. Опытные данные объяснены для случая образования нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ с дополнительными адсорбционными центрами на ионах Mo(VI) кислотного типа.

ВВЕДЕНИЕ. Лучшим газочувствительным материалом для химических газовых сенсоров являются толстые пленки из нанокристаллических порошков на основе широкозонного полупроводника SnO_2 n -типа. Для повышения их чувствительности и, особенно, селективности к активным газам порошки SnO_2 допируют оксидами, в том числе d -металлов [1–3]. Механизм влияния таких допирующих добавок на сенсорные свойства SnO_2 окончательно не выяснен. Известно только, что положительный эффект достигается за счет создания композита в виде нанокристаллической матрицы SnO_2 и оксида d -металла. При этом изменяются поверхностные структуры и электрофизические свойства SnO_2 . При поверхностном модифицировании SnO_2 учитываются также каталитическая активность допанта в целевой газовой реакции при взаимодействии типа твердое тело—газ, а также возможность влияния матрицы (то есть SnO_2) на конфигурацию d -электронов допанта, локализованных на поверхности, и тем самым на каталитическую активность поверхности газочувствительного материала. Исходя из этих соображений, оксид молибдена в качестве допанта представляет интерес по следующим причинам. Композит $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, как и SnO_2 , является полупроводником n -типа; в нем возможно существование молибдена в трех степенях окисления [4, 5]; MoO_3 является катализатором окисления простых органических веществ.

В настоящей работе изучены электропроводность и ее газовая чувствительность S к парам этанола и ацетона для пленок из нанопорошков

$\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ с содержанием 0.0, 3.0, 4.0, 8.0 и 10 % мол. MoO_3 . Особенность этих порошков в том, что они были получены сразу в кристаллическом виде жидкофазным синтезом в расплаве KNO_3 при 450 °C и не подвергались высокотемпературной термообработке. Этот способ синтеза [7, 8] отличается от известных [2, 3], согласно которым порошки оксидов получают в аморфной форме и для их кристаллизации используют длительную термообработку (12–36 ч) при высоких (700–800 °C) температурах. Полученные согласно [7, 8] порошки характеризуются монодисперсностью, средней степенью агломерации, низким содержанием примесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Порошки $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ синтезированы при взаимодействии прекурсоров $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NH_4) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с расплавом KNO_3 в герметичном кварцевом реакторе. Расчетные концентрации допанта составляли 3.0, 4.0, 8.0 и 10 % мол.. Расплав выдерживали при 450 °C 2–4 ч, замораживали, размывали дистиллированной водой, осадок декантировали с помощью центрифуги, четырехкратно промывали дистиллированной водой, сушили в атмосфере аргона при 100 °C 4 ч. Для определения следов хлора и калия использовали химический анализ. Фазовый состав и микроструктуру синтезированных порошков исследовали методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3 (CuK_α -излучение) в диапазоне дифракционных углов $2\theta = 10$ –80 °. Морфологию и размер частиц порошков изучали на приборе JEOL JSM-6060 LA; элементный анализ проводили на модулях JED 2300 этого же SEM-микроскопа.

Для измерения электропроводности G по технологии "screen-printing" были изготовлены пленочные образцы из $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ на стандартных подложках из Al_2O_3 -керамики с Ag-электродами. Подложки закрепляли в держателе с прижимными контактами, а держатели с пленкой — в проточном кварцевом реакторе с внешним программируемым нагревателем. Через реактор компрессором продувалась газовая смесь заданного состава, предварительно приготовленная и подогретая в емкости большого объема. Газовую смесь с воздухом (аргоном) получали испарением спирта (ацетона), вводимого в газовую емкость микрошприцем. Измерение сопротивления R исследуемого пленочного образца из порошка $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ выполняли зондовым методом на постоянном токе цифровым мультиметром UT61E с USB-выходом на ноутбук и регистрацией опытных данных в виде таблиц формата Excel. Это позволило достаточно точно регистрировать не только времена отклика τ_{res} или возврата τ_{rec} электросопротивления R , соответствующие 90 % установившегося значения изменяющегося R (например, $R_y = 0.9R_\infty$ при $\tau_{\text{res}} = 0.9\tau_\infty$), но и изучать весь переходный процесс $R(t)$, характеризующий динамику адсорбции (десорбции) активного газа (O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и их смесей) на пленке $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$. Переходные характеристики $R(t)$ измеряли при 200 °С, так как при этой температуре у пленок $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ достаточно высокая газовая чувствительность при приемлемой воспроизводимости значений R . Пленки $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ тестировали газовыми смесями этанола (или ацетона) с воздухом (аргоном) в диапазоне концентраций этанола (ацетона) 0.5–1000 ppm. Определяли газовую чувствительность $S = R_a/R_g$ (R_a — сопротивление на воздухе, R_g — в присутствии в воздухе паров этанола (ацетона), Ом. Изучали также температурную зависимость $R(T, K)$ и по графикам $\ln G - 1/T$ определяли энергию активации E_a , эВ электропроводности G .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Характеризация синтезированных порошков. По данным рентгеновской дифракции (XRD, рис. 1), все образцы $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ однофазны. Положение дифракционных пиков в шкале 2θ согласно со стандар-

том 96-500-0225 Tin (IV) oxide (Cassiterite) соответствует структуре SnO_2 (касситерит). Пики MoO_3 , отвечающие орторомбической модификации (см. значение 2θ в таблице), не обнаружены. Это, вероятно, означает концентрирование фазы MoO_3 в форме кластеров MoO_3 на поверхности SnO_2 . Подобные структуры рентгенофазовый анализ может не идентифицировать. Результаты по морфологии и элементному анализу (данные SEM и EDX-спектров) приведены на рис. 2. Как видно из рисунка (а), по размеру агломератов и элемент-

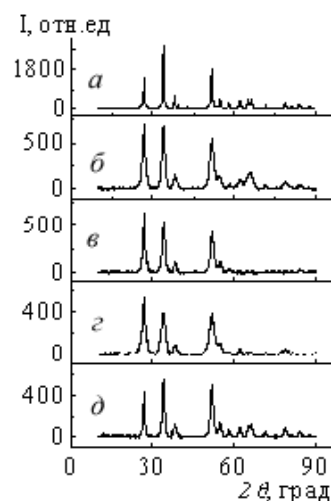


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков разного состава: SnO_2 (а); 3 % мол. $\text{MoO}_3 + \text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ (б); 4 % мол. $\text{MoO}_3 + \text{SnO}_2$ (в); 8 % мол. $\text{MoO}_3 + \text{SnO}_2$ (г); $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

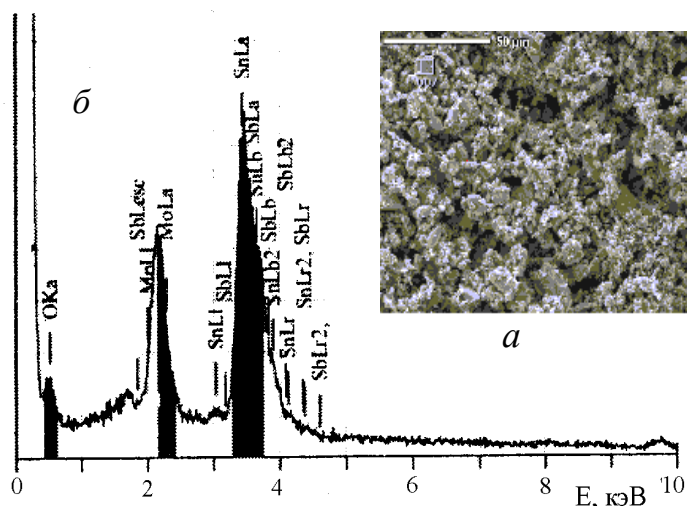


Рис. 2. SEM-изображение (а) и EDX-спектры (б) порошка SnO_2 —3 % мол. Sb_2O_5 —3 % мол. MoO_3 .

Изменение параметров пиков (I , отн.ед.; 2θ , рад) на дифрактограммах порошков SnO_2 в зависимости от концентрации MoO_3

hkl	Стандарт*		SnO_2		$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{2+3\% \text{ MoO}_3}$		$\text{SnO}_2 + 4\% \text{ MoO}_3$		$\text{SnO}_2 + 8\% \text{ MoO}_3$		$\text{SnO}_2 + 10\% \text{ MoO}_3$		MoO_3 [9]		
	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	hkl	2θ	I
110	26.66	100	26.59	99	26.57	26	26.62	24	26.67	19	26.76	20	001	12.84	43
101	33.91	78	33.89	98	33.94	24	34.0	19	34.0	14	34.04	19	001	23.67	90
200	38.02	22	38.00	19	38.03	5	38.30	4	37.9	3	38.04	4	002	25.84	100
211	51.87	58	51.74	63	51.89	19	52.09	15	51.92	13	51.99	17	011	27.41	82
β	—	—	0.495		1.406		1.203		1.544		0.874		—	—	—
d^{**} , нм	—	—	33		11.6		13.6		10.6		18.6		—	—	—

* Стандарт — 96-500-0225 Tin (IV) oxide (Cassiterite); ** d — средний размер частиц.

ному составу порошки достаточно однородны (станум и кислород определены из четырех окон размером 50×50 мкм на пленке $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$). Концентрацию Мо установить не удалось из-за близости пиков Sn и Мо.

Для образцов с MoO_3 параметры дифракционных пиков отличаются от таковых для чистого SnO_2 . При добавлении MoO_3 в SnO_2 уменьшается интенсивность I пиков, они уширяются (увеличивается $\beta = \Delta 2\theta$ при $I/2$), пики сдвигаются к большим значениям 2θ (рис. 1, таблица). Все эти признаки характерны для образования твердого раствора $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$. Так, ионы Mo(VI) с радиусом 0.065 нм могут замещать ионы Sn(IV) с близким радиусом 0.067 нм в решетке SnO_2 . Из-за уширения дифракционных пиков нельзя с допустимой точностью определить константы a и c элементарной ячейки SnO_2 для разных концентраций Мо в образце $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ и тем самым проверить предположение об образовании в этой системе твердого раствора. Вместе с тем внедрение ионов Mo(VI) косвенно подтверждается [4] спектрами ESR (электронный спиновый резонанс).

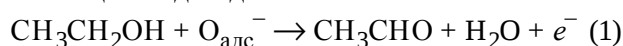
В спектре чистого SnO_2 сигнал при $g = 2.003$, относящийся к сигналу заряженной анионной вакансии в решетке, в 10 раз больше, чем в случае $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (3:1). Кроме того, при допировании SnO_2 молибденом появляется сигнал, характерный для Mo(V) . Поскольку собственная проводимость SnO_2 n -типа обеспечивается кислородными вакансиями V_{O}° , то уменьшение их концентрации с ростом добавки Mo(VI) объясняют

захватом электронов проводимости, локализованных на V_{O}° , соседними с ними ионами Мо (VI) с образованием Mo(V) по реакции $\text{Mo(VI)}_{\text{Sn}} + e^- \rightarrow \text{Mo(V)}$. При этом должно происходить смещение Mo(VI) из обычного положения в межузельное. Отжиг образцов $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ в восстановительной атмосфере водорода приводит к росту концентрации V_{O}° и уменьшению Mo(V) . Отжиг на воздухе дает обратный эффект, то есть этот процесс обратим. Таким образом, в материале $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ возможно существование Мо в двух формах — Mo(VI) и Mo(V) .

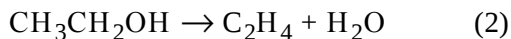
По параметрам пиков областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера рассчитан средний размер частиц d порошков SnO_2 с различным содержанием Мо (таблица). Видно, что добавка MoO_3 способствует уменьшению d . Уменьшение размера зерна SnO_2 с увеличением концентрации допанта — это один из признаков наблюдавшихся нами ранее [7, 8] процессов концентрирования фазы допанта у поверхности зерна SnO_2 , приводящих к блокированию роста частиц SnO_2 и формированию нанокompозита “фаза допанта/фаза SnO_2 ”.

Влияние MoO_3 на адсорбционную и каталитическую активность пленок SnO_2 . Представляется важным рассмотреть газовую чувствительность толстых пленок $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ к этанолу. На поверхности чистого SnO_2 возможны два механизма превращения этанола:

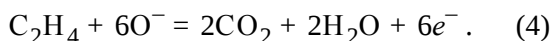
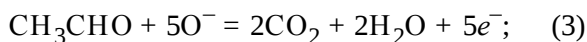
окислительное дегидрирование с образованием ацетальдегида —



и дегидратация этанола до C_2H_4 —



с возможным последующим окислением промежуточных продуктов CH_3CHO и C_2H_4 до CO_2 и H_2O по схемам:



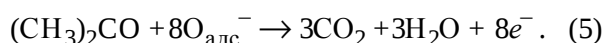
Реакция (1), в результате которой увеличивается электропроводность G пленки, возможна на оксидной поверхности с основными свойствами и требует высокой температуры. Реакция (2) протекает при пониженных температурах на кислой поверхности и не генерирует электроны в зону проводимости SnO_2 . Оксид MoO_3 — это типичный кислотный катализатор в реакциях окисления. Содержание $Mo(VI)$ в SnO_2 препятствует активации O_2 . В случае чистого SnO_2 функции активных центров для адсорбции и активации кислорода выполняют заряженные кислородные вакансии V_O° . Кроме того, кислотные свойства MoO_3 проявляются лишь тогда, когда MoO_3 формирует объемную фазу [5]. Если же образуется наноккомпозит SnO_2/MoO_3 , то адсорбционными центрами могут быть также гидроксогруппы на поверхности оксида типа $Mo(IV)-OH$ [5]. Известно, что чистые MoO_3 и SnO_2 имеют чувствительность к этанолу ниже, чем SnO_2/MoO_3 . Таким образом, увеличение S в случае SnO_2/MoO_3 можно связать с образованием наноккомпозита SnO_2/MoO_3 и участием в реакции (1) центров типа $Mo(VI)-OH$.

Делались попытки [10, 11] уточнить механизм реакции (1) для SnO_2 . Предполагается возможность [5] диссоциативной адсорбции этанола на молибдене в виде иона $CH_3CH_2O^-$ (элиминирование 1-го водорода) с последующим переносом 2-го водорода на связь $Mo(VI)=O$ и образованием $Mo(V)-OH$ и ацетальдегида.

Как следует из предыдущего обсуждения спектров ESR [4], отжиг образцов SnO_2/MoO_3 в восстановительной атмосфере ($H_2 + Ar$) увеличивает концентрацию V_O° и уменьшает $Mo(V)$. Поскольку пары этанола — типичный газ-восстановитель, такой же эффект должен наблюдаться и для этанола. Это означает, что электропроводность допированного Mo SnO_2 в парах этанола должна существенно повышаться из-за увеличения концентрации активных цен-

тров адсорбции (то есть V_O°), и, соответственно, увеличения плотности O^- .

Механизм окисления ацетона CH_3COCH_3 на кристаллах SnO_2 и MoO_3 не выяснен, и в работах (например, [12]) рассматривается лишь многоэлектронное окисление:



Наиболее правдоподобной из предложенных [13] для чистого SnO_2 является схема:



с участием поверхностных центров $Mo(VI)-OH$, которая не приводит к увеличению проводимости. Если ее принять, то для композита SnO_2/MoO_3 возможно окисление лишь части ацетона в виде промежуточного продукта CH_3CHO согласно (6), что при дальнейшем окислении может обеспечить переход электронов в зону проводимости кристалла SnO_2 .

Сделанные предположения о механизме влияния MoO_3 на газовую чувствительность SnO_2 хорошо согласуются с нашими опытными данными для образцов SnO_2 и SnO_2/MoO_3 (рис. 3, 4). Чистый SnO_2 имеет низкую газовую чувствительность S электропроводности G к этанолу ($S \sim 1.1$ при 350 ppm), а в случае ацетона G не изменяется (рис. 3).

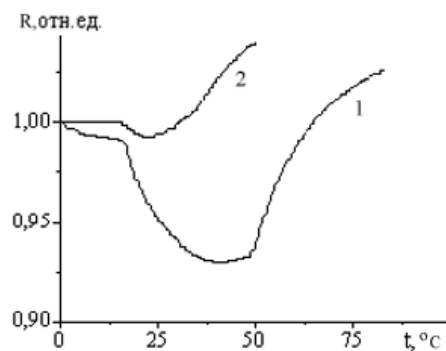


Рис. 3. Газовая чувствительность пленки SnO_2 к парам этанола (1) и ацетона (2) концентрацией 350 ppm.

Эти данные согласуются с механизмом взаимодействия паров этанола с пленкой SnO_2 по схемам (1) и (6). Для пленок с Mo величина S существенно возрастает у этанола ($S=3.0, 6.5, 10.0$ соответственно при 4, 8 и 10 % мол. MoO_3 , 50 ppm, 200 °C). Для ацетона S значительно ниже, а при концентрациях меньше 10 ppm пра-

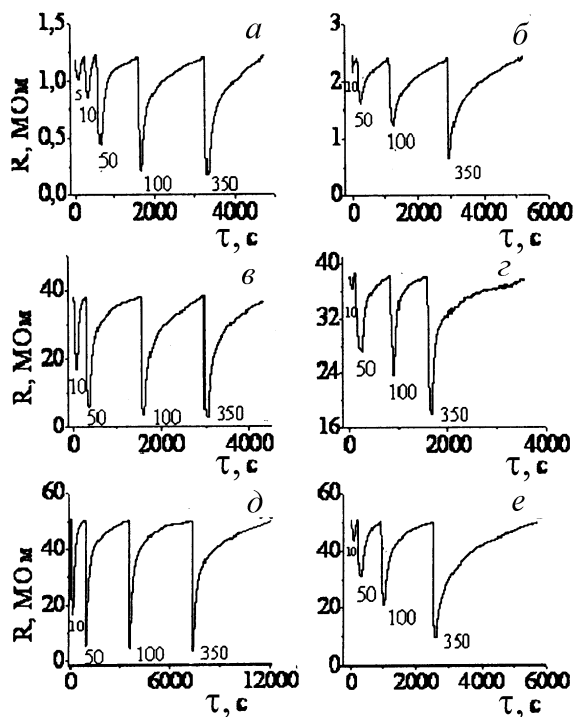
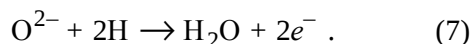


Рис. 4. Газовая чувствительность пленок $\text{SnO}_2+\text{MoO}_3$ к парам этанола ($a - \text{SnO}_2+4\%$ мол. MoO_3 ; $b - \text{SnO}_2+8\%$ мол. MoO_3 ; $c - \text{SnO}_2+10\%$ мол. MoO_3) и ацетона ($d - \text{SnO}_2+4\%$ мол. MoO_3 ; $e - \text{SnO}_2+8\%$ мол. MoO_3 ; $f - \text{SnO}_2+10\%$ мол. MoO_3); цифры у кривых — концентрация паров в воздухе в ppm, $T = 200^\circ\text{C}$.

ктически не изменяется. Видно (рис. 4), что величина G быстро растет в присутствии этанола и возвращается к исходным значениям в атмосфере воздуха. Такой характер изменения G типичен [5, 7, 8] для газов-восстановителей и означает, что на поверхности пленки происходит окисление газа хемосорбированным кислородом. Чувствительность S материала $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ зависит от характера распределения MoO_3 в основном оксиде. На поверхности твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ (кислотная поверхность [4]) создаются благоприятные условия [5] для реакции дегидратации (2). Однако в результате ее не увеличивается концентрация электронов проводимости, а следовательно, и величина G , что противоречит нашим опытным данным. Если допант (MoO_3) локализован на поверхности нанокристаллов SnO_2 , возможно, в виде кластеров величиной намного меньше 10 нм (размер зерен SnO_2 12–33 нм, таблица), то при допировании формируется нанокомпозит $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$. Данный ме-

ханизм реализуется в нашем случае. При этом в значительной степени сохраняется основность поверхности порошка, на которой предпочтительна реакция (1).

В связи с очевидной двухфазностью синтезированных порошков возникает вопрос, каким образом Mo(VI) улучшает электрические, адсорбционные и каталитические свойства материала, что в эксперименте проявляется увеличением изменения электропроводности G и уменьшением оптимальной температуры взаимодействия газа с сенсорным материалом с 350 до 200°C (рис. 4). Есть опытные данные [5], что этанол образует донорно-акцепторную связь с атомом Mo , при этом предполагается [4], что дегидрирование этанола на MoO_3 проходит в две стадии: первая (быстрая) — элиминирование водорода из метилен-группы, вторая (медленная) — его элиминирование из гидроксил-группы с образованием ацетальдегида и последующим восстановлением поверхности катализатора по схеме:



Катализатор $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, восстановленный с помощью реакционной среды (этанола), затем реокисляется адсорбированным из воздуха кислородом.

Таким образом, с участием MoO_3 реализуется новая схема окислительного дегидрирования этанола с лучшей кинетикой процесса, приносящая дополнительные электроны проводимости. Это приводит к существенному изменению величины G для $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (по сравнению с SnO_2) и уменьшению времени отклика τ_{res} при анализе этанола, снижению на 150°C эффективной температуры анализа (рис. 4).

О процессах окисления ацетона на кристаллах SnO_2 и MoO_3 систематизированных опытных данных нет. Наблюдаемое увеличение газовой чувствительности S SnO_2 к ацетону при добавлении в него MoO_3 , также, как и в случае этанола, в рамках известных данных [2, 3] можно объяснить хемосорбцией ацетона на ионах $\text{Mo}^{6+}-\text{OH}$ и $\text{Mo}^{5+}-\text{OH}$. Далее возможен в первую очередь разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ при взаимодействии CH_3 -групп с поверхностными группами $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ кластеров MoO_3 и элиминирование водорода с образованием ацетальдегида. Этот процесс приводит к генерации электронов проводимости и, как след-

ствие, к увеличению G , после введения паров ацетона, что видно на кривых рис. 4.

Свойства электропроводности нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$. Электропроводности нанокристаллических SnO_2 и MoO_3 сильно отличаются, у последнего величины G на 4 порядка ниже. Из-за этого, по-видимому, у допированных образцов она более низкая, чем у чистого SnO_2 (рис. 3, 4). Именно поэтому электропроводность образцов с содержанием MoO_3 больше 10 % нами не изучалась.

Наблюдаемое уменьшение электропроводности SnO_2 после добавления MoO_3 требует рассмотрения природы электропроводности нанокompозита. Температурная зависимость $G=1/T$ синтезированных образцов $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (рис. 5) имеет вид, характерный для полупроводниковых оксидов.

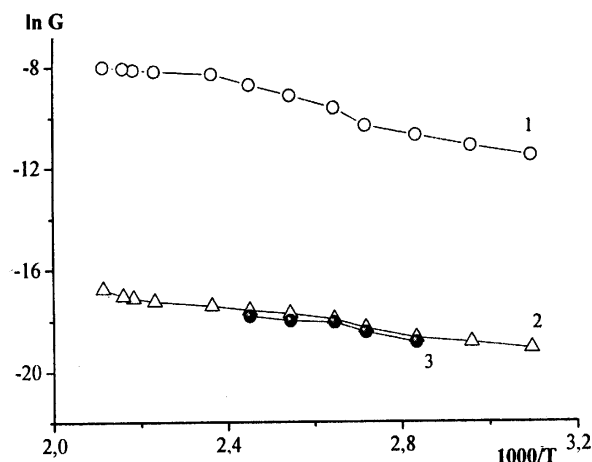


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности G , Ом^{-1} пленки в координатах $\ln G-10^3/T$, К состава: 1 — SnO_2 -4 % мол. MoO_3 ; 2 — SnO_2 -8 % мол. MoO_3 ; 3 — SnO_2 -10 % мол. MoO_3 .

Величина G возрастает с повышением температуры, графики $G=1/T$ линейны в области 25–250 °С. По этим графикам рассчитаны величины энергии активации электропроводности E_a для различных составов пленок $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$. Характерно, что величина E_a уменьшается с ростом содержания допанта: $E = 0.80$ (SnO_2), 0.62 (SnO_2 -4 % MoO_3), 0.44 (SnO_2 -8 и 10 % MoO_3). Самое вероятное объяснение этому процессу мы нашли при анализе зависимости величины S от типа и концентрации допанта: Sb, Bi, Pb и др. [8]. Эти экспериментальные данные можно объяснить, при-

нимая диссоциативную адсорбцию воды на поверхности SnO_2 с локализацией ионов водорода вблизи кислородных вакансий. При таком строении поверхности, помимо электронной проводимости, реализуется механизм ионной (протонной) проводимости SnO_2 . Поскольку электронная и ионная проводимости включены параллельно и при изменениях электропроводности на постоянном токе не различимы, то в эксперименте мы находим уменьшение энергии активации с повышением концентрации Mo, обусловленное возрастанием ионной составляющей тока из-за увеличения вклада кислотной поверхности MoO_3 .

ВЫВОДЫ. Методом термального синтеза в расплаве KNO_3 при 450 °С получены нанокристаллы $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ состава 0–10 % мол. MoO_3 со средним размером кристаллитов $d = 12$ –33 нм. Введение MoO_3 уменьшает размер частицы d и увеличивает газовую чувствительность S электропроводности к этанолу (до 8 % MoO_3) и ацетону (для последнего в меньшей степени). Такие свойства S связаны с образованием нанокompозита $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, участием в газовых реакциях поверхностных Mo(IV), увеличением кислотности поверхности SnO_2 с ростом на ней концентрации ионов Mo^{6+} -ОН и Mo^{5+} -ОН кластеров MoO_3 с последующим элиминированием водорода не только из ОН-групп (этанол), но и путем разрыва связи С-Н (этанол, ацетон). Последний процесс обуславливает увеличение S по сравнению с чистым SnO_2 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено мікроструктуру та газову чутливість (S) до парів етанолу та ацетону електропровідності товстих плівок із порошків $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (0–10 % мол.), синтезованих у розплаві KNO_3 (450 °С). Методами XRD, TEM, EDX-аналізу, електропровідності показано, що $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ — касітерит, розмір зерна SnO_2 (11–30 нм) зменшується зі збільшенням концентрації MoO_3 , а S зростає до вмісту 10 % MoO_3 для етанолу. Дослідні дані пояснено для випадку утворення нанокompозиту $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ з додатковими адсорбційними центрами на іонах Mo(VI) кислотного типу.

SUMMARY. Microstructure and gas sensitivity (S) to the ethanol and acetone vapors of electroconductivity of thick films based on $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (0–10 % mol) powders, synthesized in the KNO_3 melt (450 °С) were studied. By methods of XRD, TEM, EDX-analysis, conductivity

was shown that $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ is cassiterite, grain size of SnO_2 (11–30 nm) decreases with increasing of MoO_3 concentration, and the S is increased up to 10 % MoO_3 content for ethanol. The experimental data is explainable for the case of $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ nanocomposite formation with additional adsorption sites on the acid type ions of Mo(VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. -2004. -73, № 10. -С. 1019—1037.
2. Korotcenkov G. // Sensors and Actuators B. -107 (1). -P. 209—232.
3. Korotcenkov G. // Materials Science and Engineering Reports. -2008. -61. -P. 1—39.
4. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Nelli P. // Sensors and Actuators B. -2001. -77. -P. 268—274.
5. Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Неорган. материалы. -2005. -41, № 4. -С. 442—449.
6. Firooz A.A., Hyodo T. // Sensors and Actuators. B. -2010. -147. -P. 554—560.
7. Малеваный С.М., Генкина Е.А., Панов Э.В. // Химия, физика и технология поверхности. -2007. -Вып. 13. -С. 152—160.
8. Панов Е.В., Малеваный С.М., Генкина Е.А. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 7. -С. 18—24.
9. McCarron I.E., Calabrese J. // J. Solid State Chem. -1991. -121. -P. 91.
10. Kohl D. // Sensors and Actuators. B. -1989. -18. -P. 71—113.
11. Yamazoe N. // Ibid. -1991. -5. -P. 7—19.
12. Firooz A.A., Hyodo T., Mahjoub A. et al. // Sensors and Actuators. B. -2010. -147. -P. 554—560.
13. Sahay P.P. // J. Materials Science. -2005. -№ 40. -P. 4383—4385.

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

Поступила 03.03.2015

УДК 54(64+183):544.723.3

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

ВЛИЯНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КИНЕТИКУ АДсорбЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СМЕСЕЙ

Изучена кинетика адсорбции полидиметилсилоксана и полибутадиена из растворов их смесей в зависимости от молекулярной массы одного из компонентов смеси. Рассчитаны значения доли связанных сегментов, степени заполнения поверхности, энергии адсорбционного взаимодействия. Обсуждается влияние молекулярной массы на адсорбционную активность, конформацию адсорбированных молекул преимущественно адсорбирующегося полимера.

ВВЕДЕНИЕ. Взаимодействие макромолекул с поверхностью твердых тел приводит к формированию адсорбционных слоев, которые в значительной степени определяют свойства полимерных композитов. Композиты на основе бинарных смесей полимеров и гибридных связующих характеризуются смешанными адсорбционными слоями, которые формируются в результате адсорбционного взаимодействия полимерных компонентов с наполнителями. Селективность адсорбции приводит к тому, что при адсорбции из многокомпонентных систем адсорбционный слой обогащается преимущественно адсорбирующимся компонентом, обладающим большим сродством к твердой поверхности.

Анализ литературных данных [1–4] свидетельствует о том, что конформации адсорбированных макромолекул, определяющие структуру адсорбционного слоя, а также его толщина существенно зависят от молекулярной массы полимеров. Однако влияние молекулярной массы на адсорбцию из растворов смесей полимеров практически не исследовалось, в частности, неизученными остаются вопросы, связанные с влиянием молекулярной массы одного полимерного компонента на адсорбцию и конформационное состояние адсорбированных макромолекул другого компонента.

В настоящей работе представлены результаты исследования по изучению влияния молекулярной массы одного из компонентов тройной системы полимер1—полимер2—растворитель, с учетом термодинамической совместимо-

сти и полярности, на адсорбционную активность и конформации адсорбированных молекул другого полимерного компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы полидиметилсилоксана (ПДМС, $M_w=3200$), а также растворы смесей ПДМС с цис-1,4 полибутадиеновым каучуком (ПБ) двух молекулярных масс (M_w 3000 и 130000).

Исследуемые полимеры гибкоцепные (параметр термодинамической гибкости $\sigma_{\text{ПДМС}}=1.3$; $\sigma_{\text{ПБ}}=1.7$), несовместимые [5], отличаются между собой полярностью (дипольный момент $\mu_{\text{ПБ}}=0$; $\mu_{\text{ПДМС}}>0$).

В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод (CCl_4), адсорбента — аэросил, который перед проведением адсорбционных исследований прокаливали в муфельной печи для удаления физически связанной воды.

Значения критических концентраций для исследуемых полимерных компонентов $C^*_{\text{ПДМС}}=9.5$ г/100 мл; $C^*_{\text{ПБ}(3000)}=3.5$ г/100 мл; $C^*_{\text{ПБ}(130000)}=0.6$ г/100 мл получены по методике, представленной в работе [6].

Исследовали бинарные разбавленные ($C < C^*$) растворы, концентрация ПДМС составляла 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл, в растворах смесей полимеров концентрация каждого компонента была такая же, а их соотношение ПДМС : ПБ = 1:1.

Кинетику адсорбции изучали при 25 °С и соотношении адсорбент : раствор = 10 мг/мл.

Величину адсорбции (A , г/г) для каждого из полимеров в бинарных и тройных растворах рас-

считывали по изменению концентрации после адсорбции с помощью ИК-спектроскопии. Концентрацию ПБ определяли по полосе валентных колебаний $-\text{CH}=\text{CH}-$ групп, расположенных в области 3009 см^{-1} (рис. 1, спектр 1), а концентрация ПДМС — по полосе валентных колебаний $-\text{H}_3-$ групп при частоте 2964 см^{-1} (спектр 2). Характеристические полосы исследуемых полимеров, по которым устанавливали концентрацию в растворах их смесей в ИК-спектре, не перекрываются (спектр 3).

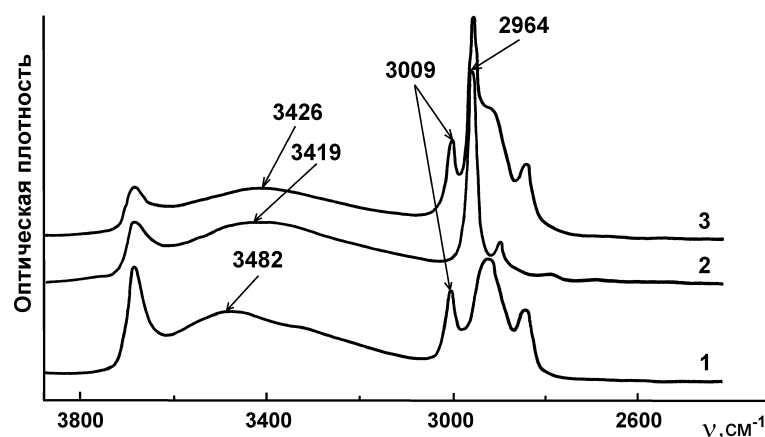


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции из бинарных растворов ПБ (1) и ПДМС (2), а также из их смеси (3) в области валентных колебаний SiOH -групп.

Структура адсорбционного слоя, характеризующаяся конформациями адсорбированных макромолекул, была оценена долей связанных сегментов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью. Для определения доли связанных сегментов ПДМС использовали метод ИК-спектроскопии, анализировали область валентных колебаний гидроксильных групп $\nu(\text{OH})$ ($2800-3600\text{ см}^{-1}$) аэросила, аналогично работам [7, 8].

Степень заполнения поверхности характеризуется долей гидроксильных групп аэросила, участвующих в адсорбционном взаимодействии. Степень заполнения поверхности находили по методике, предложенной в работах [8, 9], в которой по данным ИК-спектроскопии оценивается интегральная интенсивность полос связанных и свободных SiOH -групп аэросила в области валентных колебаний.

Энергию адсорбционного взаимодействия мы рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [10] и данным ИК-спектроскопии:

$$Q = 4.18[-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{OH}})^{0.5}],$$

где Q , кДж/моль сегментов — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными OH -группами на поверхности адсорбента; $\Delta\nu_{\text{OH}}$, см^{-1} — смещение валентной полосы в ИК-спектрах при переходе от свободных OH -групп к связанным.

Спектры регистрировали на ИК-спектрометре Тензор-37 с Фурье-преобразованием фирмы Bruker Optik (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составляла не более $\pm 5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Система ПДМС— CCl_4 . Важной особенностью полимерной адсорбции, при которой присутствие полимера в адсорбционном слое энергетически благоприятно, является увеличение эффективности разделения полимера между поверхностной и объемной фазами с увеличением его концентрации [1, 2]. Для полимера, адсорбирующегося из разбавленного раствора, должна образовываться сильная связь между его функциональными группами и активными центрами адсорбента, чтобы преодолеть увеличение свободной энергии, происходящее в результате перераспределения молекул полимера и растворителя на границе раздела фаз. При повышении концентрации раствора образование сильной адсорбционной связи осуществляется за счет увеличения количества энергетических контактов с поверхностью.

Кинетические исследования величины адсорбции (A , г/г), доли связанных сегментов (p) и степени заполнения поверхности (θ) в зависимости от концентрации раствора дают возможность проследить во времени за формированием адсорбционного слоя, структура которого и определяется количеством связей сегмент—поверхность.

На рис. 2 приведены кинетические кривые адсорбции из бинарных растворов ПДМС в CCl_4 для трех концентраций — 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Как было отмечено в экспериментальной части, для ПДМС — это область разбавленных растворов ($C < C^*$), в которой макромолекулы находятся на расстояниях, превышающих их

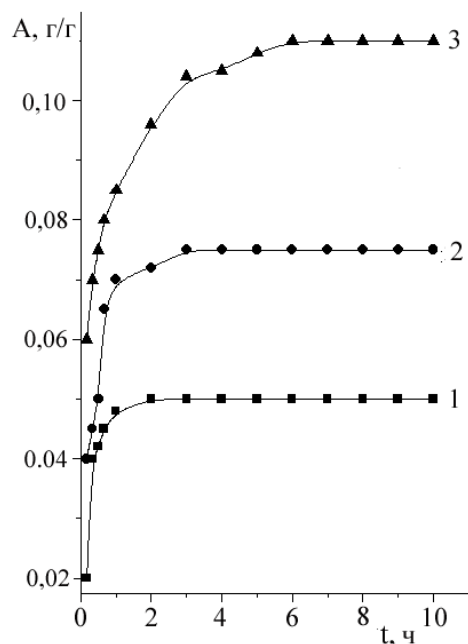


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПДМС— CCl_4 при трех концентрациях: 1 — 0.075; 2 — 0.3; 3 — 0.6 г/100 мл.

собственные размеры. Для таких растворов характерно наличие значительных флуктуаций концентраций в объеме раствора: одни области содержат чистый растворитель, другие — набухшие полимерные клубки. В разбавленных растворах существует только внутримолекулярное взаимодействие, полимерные цепи не перекрываются (эффект исключенного объема). Из рис. 2 видно, что для всех концентраций количество адсорбированного ПДМС увеличивается во времени и кинетическая кривая приближается к равновесному значению. Вследствие этого прирост адсорбированного полимера во времени значительно замедляется, что характерно для всех концентраций, именно по этим данным была рассчитана скорость адсорбции.

На рис. 3 в логарифмических координатах представлены зависимости скорости адсорбции $\Delta V_{\text{адс}} = \Delta A / \Delta t$ от времени. Как видим, скорость адсорбции уменьшается по мере увеличения концентрации раствора. Следует отметить, что для трех исследованных концентраций ПДМС скорость адсорбции максимальна в первый момент контакта раствора с поверхностью адсорбента. Определяющим фактором при этом является скорость диффузии макромолекул к поверх-

ности. Гибкоцепные макромолекулы ПДМС в растворах меньших концентраций (0.075 и 0.3 г/100 мл) быстрее диффундируют к поверхности адсорбента по сравнению с таковыми из более концентрированного раствора (0.6 г/100 мл). В то же время с увеличением концентрации (рис. 2, кривая 3) мы наблюдаем заметный рост адсорбции ПДМС, что можно объяснить образованием большого числа контактов сегмент—поверхность, а также возрастанием взаимодействий между адсорбированными молекулами полимера внутри адсорбционного слоя (так называемые поперечные взаимодействия) [7, 11].

При адсорбции полимеров из разбавленного раствора в его объеме происходит уменьшение количества контактов полимер—растворитель и увеличение числа контактов растворитель—растворитель. Если растворитель плохой, контакты полимер—растворитель энергетически не столь благоприятны по сравнению с контактами растворитель—растворитель или полимер—полимер. Следовательно, плохой растворитель смещает равновесие в сторону увеличения адсорбции полимера. Более того, в таком растворе макромолекулы имеют более свернутые конформации, чем в хорошем растворителе, поэтому большее количество

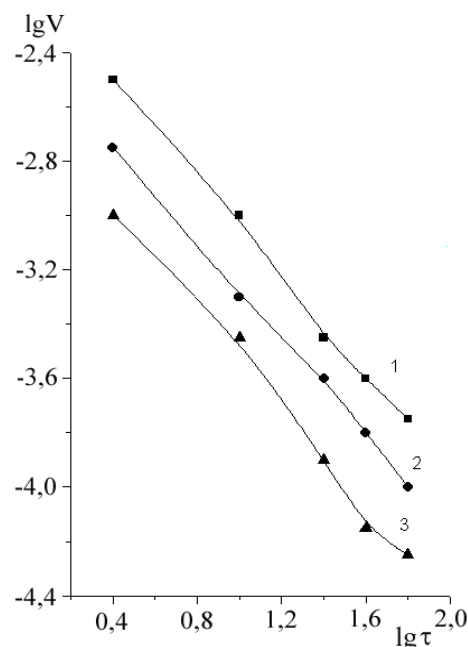


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости адсорбции ПДМС из бинарных растворов при трех концентрациях (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

во полимера находится (размещается) в области раздела фаз. В термодинамическом отношении четыреххлористый углерод — плохой растворитель для ПДМС ($\chi_{12} = 0.52$), чем и объясняется значительная адсорбционная активность данного полимера и установленное увеличение его адсорбции с ростом концентрации (рис. 2).

Кроме исследования величины и скорости адсорбции, представляло интерес изучить динамику конформационных изменений молекул полимера в адсорбционном слое. В табл. 1 приведены значения доли связанных сегментов, характеризующие изменения конформаций адсорбированных молекул, при трех концентрациях ПДМС. Из таблицы следует, что в области сильно разбавленного раствора ($C = 0.075$ г/100 мл), где p приближается к единице, ПДМС адсорбируется на поверхности аэросила практически в плоской конформации. Это предполагает, что молекулы полимера адсорбируются независимо одна от другой, разрешая полимерным цепям распластываться на поверхности, и, таким образом, максимизировать энергетические контакты между их сегментами на поверхности.

Т а б л и ц а 1

Изменение во времени доли связанных сегментов (p) для ПДМС в бинарных и тройных растворах

τ , мин	II, C , г/100 мл			III, C , г/100 мл					
	0.075	0.3	0.6	ПБ, $M_w = 3000$			ПБ, $M_w = 150000$		
				0.075	0.3	0.6	0.075	0.3	0.6
5	0.95	0.90	0.80	0.85	0.80	0.75	0.80	0.75	0.7
600	0.90	0.85	0.75	0.80	0.75	0.70	0.75	0.70	0.65

П р и м е ч а н и е. II — бинарный раствор; III — тройной раствор, ПДМС в смеси с ПБ.

При увеличении концентрации ПДМС в растворе ($C = 0.3$ и 0.6 г/100 мл) доля связанных сегментов уменьшается, так как появляется ограничение на разворачивание полимерных цепей в связи с увеличением поперечных взаимодействий между адсорбированными молекулами. Формируется новая равновесная конформация с меньшим количеством сегментов, находящихся в прямом контакте с поверхностью и большим ко-

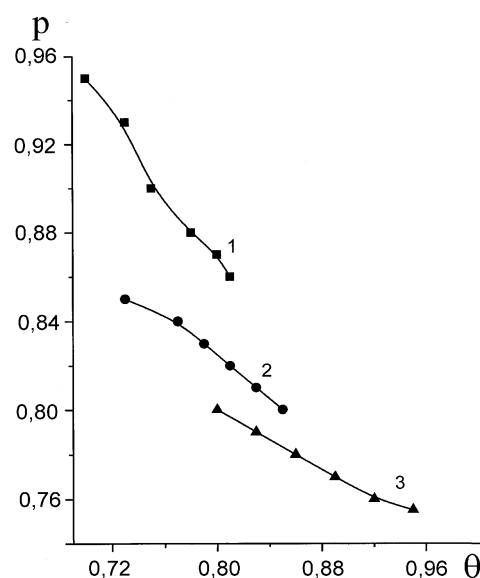


Рис. 4. Зависимость доли связанных сегментов ПДМС от степени покрытия поверхности при адсорбции из бинарных растворов (1) и из смеси с ПБ разной молекулярной массы: M_w 3000 (2) и 150000 (3).

личеством последовательностей сегментов, вытянутых в объем раствора.

Концентрационные изменения доли связанных сегментов во времени дополняются полученными значениями степени заполнения поверхности адсорбента (θ). По мере заполнения поверхности наблюдается резкое уменьшение доли связанных сегментов (рис. 4, кривая 1), свидетельствующее об изменении конформационных состояний адсорбированных молекул с целью достижения равновесных значений. Кроме того, важным фактором, влияющим на уменьшение доли связанных сегментов при высоких степенях заполнения, являются поперечные взаимодействия между адсорбированными молекулами [7, 11], препятствующие формированию развернутых, плоских конформаций.

Высокая адсорбционная активность ПДМС по отношению к аэросилу, которая подтверждается полученными величинами адсорбции (рис. 2) и значениями доли связанных сегментов (табл. 1), обусловлена образованием водородных связей между кислородом в главной цепи полимера и гидроксильными группами на поверхности адсорбента [12, 13].

Энергия адсорбционного взаимодействия,

рассчитанная нами из ИК-спектров по смещению полос валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности аэросила от свободных к связанным, для ПДМС составляет 24.5 кДж/моль, что соответствует водородной связи [12, 13]. В данном адсорбционном исследовании представлялась важной оценка изменения энергии адсорбционного взаимодействия во времени. Было показано, что в процессе установления равновесия энергия адсорбционного взаимодействия несколько уменьшается (табл. 2). Этот результат прогнозируемый и обусловлен тем, что при достижении равновесной конформации макромолекула связывается с поверхностью меньшим числом своих сегментов, что также подтверждается значениями p (табл. 1).

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии адсорбционного взаимодействия Q (кДж/моль) во времени для систем ПДМС— CCl_4 —аэросил и ПБ— CCl_4 —аэросил

τ , мин	$Q_{\text{ПДМС}}$	$Q_{\text{ПБ}}$	
		$M_w = 3000$	$M_w = 150000$
5	24.5	21.5	20.5
600	24.0	21.0	20.0

Система ПДМС—ПБ— CCl_4 . При рассмотрении адсорбционно-кинетических данных по растворам смесей полимеров необходимо учитывать специфику структурообразования в таких системах. В общем случае в тройных растворах полимер—полимер—растворитель, когда полимерные компоненты несовместимы между собой, проявляется тенденция к увеличению плотности флуктуаций за счет повышения степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии другого полимера [14, 15]. Присутствие второго полимерного компонента в смеси и увеличение его концентрации приводит к резкому уменьшению значения второго вириального коэффициента $A_{2(1+3)}$ вследствие снижения термодинамического качества растворителя [14, 15]. Ухудшение термодинамического качества растворителя (полимер+растворитель) усиливает процессы ассоциации каждого компонента в смеси.

Исследуемые полимеры ПДМС и ПБ являются несовместимыми, причем с ростом молеку-

лярной массы полибутадиена их совместимость ухудшается, а параметр термодинамического взаимодействия полимер—полимер (χ_{23}) соответственно увеличивается [16]. Несовместимые полимеры ПДМС и ПБ в общем растворителе в исследуемом диапазоне концентраций и молекулярных масс образуют термодинамически устойчивую систему, сохраняя при этом свои индивидуальные структурные характеристики, то есть не происходит взаимопроникновения полимерных клубков различной химической природы [17].

На рис. 5 представлены кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПДМС—ПБ— CCl_4 для трех концентраций и двух значений молекулярной массы полибутадиена. Как видно из рисунка, наблюдается избирательная адсорбция ПДМС, приводящая к обогащению адсорбционного слоя его молекулами для всех исследуемых концентраций. Преимущественная адсорбция ПДМС обусловлена его большим сродством к поверхности адсорбента по сравнению с ПБ за счет образования прочных водородных связей, обладающих сильной энергией адсорбционного взаимодействия (табл. 2). С ростом концентрации полимеров в растворе их смесей и молекулярной массы ПБ адсорбция ПДМС увеличивается. Такое существенное возрастание адсорбции преимущественно адсорбирующегося компонента обусловлено, прежде всего, ухудшением термодинамического качества полимерного растворителя (ПБ+ CCl_4), а также значительным снижением адсорбционной активности ПБ в тройном растворе. Из литературных данных [18] следует, что с увеличением концентрации и молекулярной массы ПБ в его растворах усиливаются процессы агрегации, приводящие к образованию физической сетки зацеплений, ограничивающей сегментальную подвижность, что экспериментально подтверждается уширением полосы в ЯМР-спектре полибутадиена. Можно предположить, что столь интенсивные процессы агрегации в растворах ПБ, возрастающие в тройных растворах и с увеличением его молекулярной массы, приводят не только к заметному уменьшению адсорбции полибутадиена в смеси (рис. 5, кривые 1,2), но и к ее фактическому отсутствию при концентрации 0.6 г/100 мл.

Присутствие второго полимерного компонента в смеси (ПБ) и усиливающие процессы его

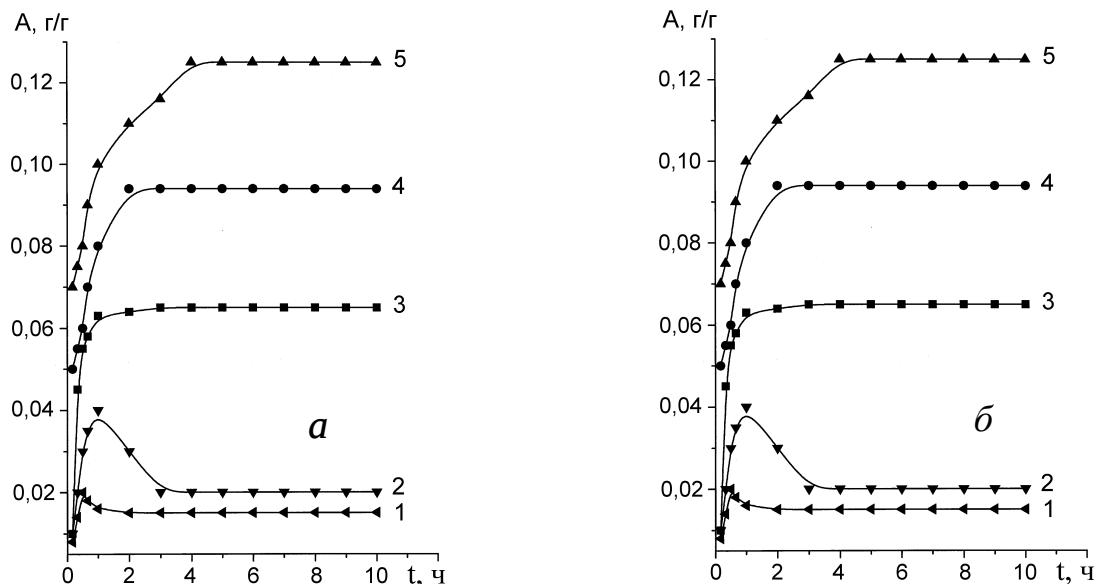


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции из растворов смесей ПДМС—ПБ— CCl_4 (1, 2 — ПБ; 3–5 — ПДМС) при трех концентрациях: 2, 3 — 0.075; 1, 4 — 0.3; 5 — 0.6 г/100 мл. $M_w = 3000$ (а) и 150000 (б).

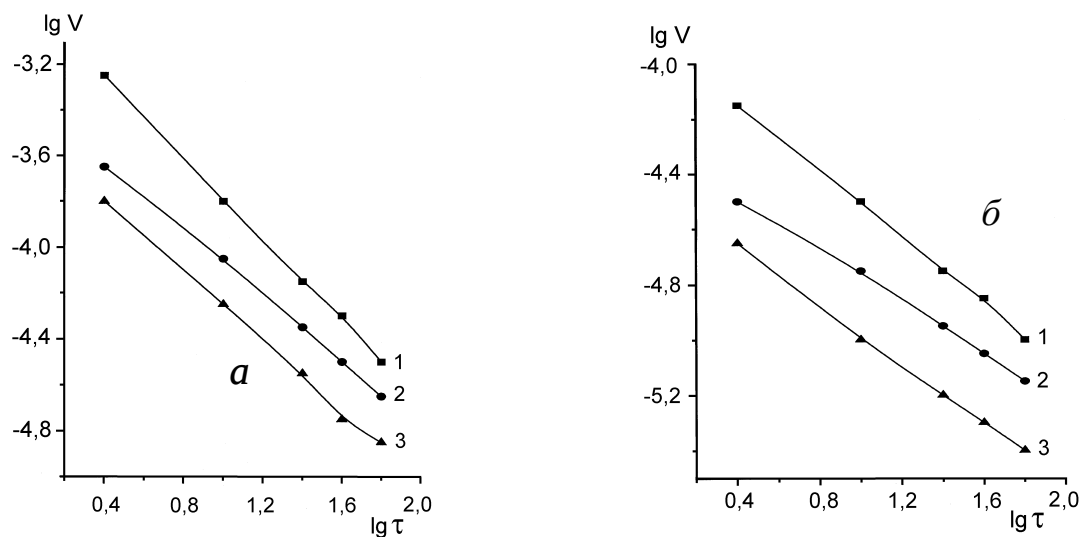


Рис. 6. Логарифмическая зависимость скорости адсорбции ПДМС из смеси с ПБ при трех концентрациях: 1 — 0.075; 2 — 0.3; 3 — 0.6 г/100 мл. $M_w = 3000$ (а) и 150000 (б).

самоорганизации несколько замедляют адсорбцию ПДМС, по сравнению с бинарным раствором, что хорошо видно из значений скорости адсорбции (рис. 6). С ростом молекулярной массы ПБ скорость адсорбции избирательно адсорбирующегося компонента ПДМС уменьшается.

Аналогично полученным нами результатам, согласно которым адсорбция селективно адсорбирующегося компонента увеличивается с ро-

стом молекулярной массы другого полимера, в литературе есть такие же данные для системы ПДМС—ПММА—трихлорэтилен—силикагель [19]. В этой статье исследовали адсорбцию из тройного раствора, содержащего смесь несовместимых полимеров. В присутствии второго полимера (ПДМС) адсорбционная способность первого (ПММА) значительно повышается; кроме того, чем выше молекулярная масса ПДМС, тем

больше адсорбция ПММА. Авторами было установлено, что такое увеличение адсорбции сопровождается уменьшением доли связанных сегментов (p). Уменьшение p объясняется наличием в адсорбционном слое более свернутых конформаций, что предполагает существование свободных активных центров адсорбента и, как следствие, увеличивается адсорбция избирательно адсорбирующегося компонента (ПММА).

При изучении структуры адсорбционного слоя в исследуемой нами системе ПДМС—ПБ— CCl_4 —аэросил также обнаружено уменьшение доли связанных сегментов ПДМС с ростом молекулярной массы ПБ (табл. 1). В процессе установления адсорбционного равновесия уменьшение p способствует адсорбции вновь поступающих из объема раствора молекул ПДМС. На такие конформационные перестройки в адсорбционном слое, увеличивающие адсорбционную активность ПДМС, благоприятно влияют несовместимость компонентов, ухудшение термодинамического качества полимерного растворителя (ПБ— CCl_4), агрегация макромолекул ПБ, возникающие поперечные взаимодействия между адсорбированными молекулами ПДМС.

Полученные данные по адсорбции ПДМС из смеси при разной молекулярной массе ПБ хорошо дополняются и объясняются представленными на рис. 4 зависимостями доли связанных сегментов от степени заполнения поверхности. Из рисунка видно, что установленное повышение адсорбции ПДМС в смеси с ростом молекулярной массы ПБ связано с увеличением степени заполнения поверхности за счет адсорбции вновь адсорбирующихся макромолекул в процессе установления равновесия. Такой механизм формирования равновесного адсорбционного слоя осуществляется в результате изменения конформации адсорбированных макромолекул от плоских (первичное связывание с поверхностью) до более свернутых с меньшим числом контактов сегмент—поверхность (уменьшается значение p).

Установление равновесной конформации адсорбированных макромолекул предусматривает определенную степень их ориентации в плоскости адсорбента в соответствии с требованием минимума внутренней энергии системы. Протекание таких процессов обуславливается, прежде всего, величиной свободной поверхности, доступной для вновь адсорбирующихся поли-

мерных молекул, гибкостью макроцепи, а также зависит от плотности упаковки макромолекул на поверхности.

По химической природе ПДМС является самым гибким полимером, поэтому можно предположить, что процессы диффузии макромолекул ПДМС из объема раствора и первичное связывание их с поверхностью, вхождение дополнительных молекул в образовавшийся адсорбционный слой, встраивание их в структуру адсорбционного слоя с целью достижения равновесных конформаций протекают быстро. А увеличение несовместимости ПДМС с ПБ с ростом молекулярной массы полибутадиена [16], вероятно, только способствует адсорбционной активности ПДМС, о чем и свидетельствуют полученные кинетические зависимости адсорбции (рис. 5).

ВЫВОДЫ. Таким образом, изучение кинетики адсорбции гибкоцепного ПДМС наглядно иллюстрирует динамику формирования структуры адсорбционного слоя. Показано, что главную роль в адсорбционной активности полимерных цепей ПДМС играет энергия адсорбционного взаимодействия, то есть его полярность и, соответственно, сродство к поверхности адсорбента. Скорость адсорбции зависит от концентрации исследуемого раствора, которая, в свою очередь, определяет конформацию адсорбированных макромолекул. При высокой степени заполнения поверхности важным фактором, определяющим структуру адсорбционного слоя, становятся поперечные взаимодействия между адсорбированными полимерными молекулами, которые с увеличением концентрации вызывают уменьшение доли непосредственно адсорбированных сегментов, приходящихся на одну молекулу.

При изучении кинетики адсорбции из смеси ПДМС—ПБ— CCl_4 установлено, что в начальный момент адсорбции степень заполнения поверхности пропорциональна времени и наблюдается адсорбция обоих полимерных компонентов. На более поздних стадиях адсорбция ПБ лимитируется барьером, состоящим из плотного адсорбционного слоя, образованного преимущественно адсорбирующимся компонентом ПДМС, характеризующимся большим сродством к поверхности адсорбента. Обнаружено, что активные в адсорбционном отношении молекулы ПДМС в большей степени адсорбируются из тройного раствора, чем из бинарного, причем адсорбция

полидиметилсилоксана увеличивается с ростом молекулярной массы полибутадиена.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику адсорбції полідиметилсилоксану і полібутадієну з розчинів їх сумішей у залежності від молекулярної маси одного з компонентів суміші. Розраховано значення частки зв'язаних сегментів, ступеня заповнення поверхні, енергії адсорбційної взаємодії. Обговорюється вплив молекулярної маси на адсорбційну активність, конформацію адсорбованих молекул полімеру, який переважно адсорбується.

SUMMARY. Kinetics of polydimethylsiloxane and polybutadiene adsorption from the solutions of their mixtures has been studied depending on the molecular mass of one of the polymer. Values of bound segment fraction, surface coverage, and energy of adsorption interaction were calculated. The influence of the molecular mass of polymers onto adsorption activity and conformation of the preferably adsorbed polymer is discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lipatov Yu.S.* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -New York: Marcel Dekker Inc., 2004. -P. 1—18.
2. *Radeva Tsetska* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -New York: Marcel Dekker Inc., 2002. -P. 547—557.
3. *Su Jiaye, Zhang Linxi* // Polymer. -2007. -**48**, № 25. -P. 7419—7430.

4. *Seyrek E., Hierrezuelo J., Sadeghpour A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -2011. -**13**, № 28. -P. 12716—12719.
5. *Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. -Киев: Наук. думка, 1987.
6. *Lipatov Yu.S., Todosiichuk T.T., Chorna V.N.* // Composite Interfaces. -1994. -**2**, № 1. -P. 53—69.
7. *Brebner K.I., Brown G.R., Chahal R.S.* // Polymer. -1981. -**22**, № 1. -P. 56—61.
8. *Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al.* // Macromolecules. -1988. -**21**, № 8. -P. 1059—1062.
9. *Yamagiwa S., Kawaguchi M., Kawarabayashi M. et al.* // Ibid. -1989. -**22**, № 9. -P. 2199—2203.
10. *Dietz E.* // Makromol. Chem. -1976. -**177**. -S. 2113—2137.
11. *Brebner K.I., Chahal R.S., St.-Pierre L.E.* // Polymer. -1980. -**21**, № 5. -P. 533—540.
12. *Smith James S., Borodin O., Smith G.D., Kober Ed. M.* // J. Polym. Sci. B. -2007. -**45**, № 13. -P. 1599—1615.
13. *Koum Rami Al., Vaultot C., Schwartz D. et al.* // Ibid. -2010. -**48**, № 22. -P. 2371—2378.
14. *Колесов С.В., Кулиш Е.И., Сугаева Н.Н. и др.* // Пласт. массы. -2003. -№ 4. -С. 11—15.
15. *Кулезнев В.Н., Wolf В.А., Пожарнова Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -2002. -**44**, № 3. -С. 512—515.
16. *Allen G., Gee G., Nicholson J.P.* // Polymer. -1961. -**2**, № 1. -P. 8—17.
17. *Lipatov Yu., Chornaya V., Nesterov A., Todosijchuk T.* // Polymer Bull. -1984. -**12**. -P. 49—53.
18. *Podesva J., Dybal J., Spevacek J. et al.* // Macromolecules. -2001. -**34**, № 6. -P. 9023—9031.
19. *Botham R., Thies C.* // J. Polym. Sci. C. -1970. -**30**, № 4. -P. 369—380.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 30.01.2015

УДК 541.64 : 539.2

Ф.Р.Гайсин, С.М.Киреева, Ю.М.Сивергин, С.М.Усманов

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕДИНИЧНОГО ТРЕХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

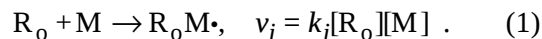
Впервые выполнено моделирование (методом Монте–Карло) формирования единичного трехмерного структурного элемента (ЕТСЭ) в условиях свободнорадикальной полимеризации тетрафункционального мономера. Выявлена кинетика изменения некоторых топологических параметров (число сшивок и циклов, вклад механизмов элементарных реакций в циклообразование и сшивание и др.), характеризующих ЕТСЭ.

ВВЕДЕНИЕ. Как известно, комплекс свойств полимерных материалов определяется структурной организацией макротела полимеризата на различных уровнях. Реальные трехмерные полимеры (ТП) характеризуются достаточно низкими прочностными показателями (например, полимеры олигоэфир(мет)акрилатов (ОЭА) имеют значения предельных напряжений при одноосном растяжении 60–100 мПа, эпоксидные полимеры — 80–120 мПа, что ниже теоретических значений примерно в 100 раз [1]). Подобное снижение прочности было объяснено наличием микро-неоднородной структуры в таких полимерах [2–4]. Отдельные микроглобулы слабо связаны между собой (низкая связанность структуры на микроскопическом уровне) и эти межглобулярные области являются одним из типов дефектности, которая и определяет техническую прочность ТП. Структурная дефектность ТП доказана разными методами в многочисленных работах [2–5]). Моделирование структурообразования в ТП подтвердило образование структурной дефектности в макротеле ТП [6, 7]. Остается открытым вопрос — что представляет собой структура нано-глобулы в ТП, которую следует рассматривать как единичный трехмерный структурный элемент (ЕТСЭ), является ли она дефектной или нет. Экспериментальных методов, отвечающих на него, нет.

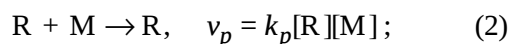
С целью получения ответа на этот вопрос (и другие) нами была разработана модель ГСУ–ЕТСЭ (Гайсина Ф.Р.–Сивергина Ю.М.–Усманова С.М.–ЕТСЭ) [8], позволяющая установить особенности кинетики формирования ЕТСЭ (и некоторые топологические характеристики ЕТСЭ) по механизму трехмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункционального мономе-

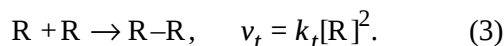
ра (ТФМ) в ЕТСЭ. Моделирование процесса полимеризации ТФМ основано на использовании статистического метода Монте–Карло [8] и выполнении численного эксперимента. Этот подход позволяет отойти от распространенного в литературе спекулятивного рассуждения о структурообразовании в ТП (например, “локально (в полимерных клубках) процесс полимеризации развивается автокаталитически” [9] (это не соответствует действительности, так как для них характерна S-образная зависимость $P_n(t)$, обусловленная автоускорением процесса [10]), неправомерные домыслы о характере “образования полимерных зерен на начальной стадии полимеризации”, поскольку описываемые методы [9] не позволяют получить информацию об этой стадии полимеризации и др.; утверждение “на начальных стадиях полимеризации олигомер при наличии двух реакционноспособных центров реагирует с себе подобным главным образом лишь одной функциональной группой” [11] не соответствует реальности [10] и т.д.). Сказанное убеждает в необходимости использования моделей типа ГСУ–ЕТСЭ для изучения трехмерной полимеризации ТФМ и других полифункциональных мономеров и олигомеров и публикации этих результатов для преодоления установившихся неверных консервативных догм по данной проблеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В случае свободнорадикальной полимеризации ТФМ протекают следующие элементарные реакции:



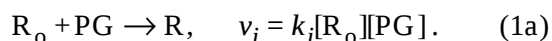
Мономерный радикал $M \cdot$ обозначим как R и далее имеем:





Допускаем, что реакция квадратичного обрыва осуществляется по механизму рекомбинации радикалов, отсутствуют реакции передачи цепи на мономер и полимер, реакционная масса не содержит примесей, стенки реактора неактивные. В уравнениях (1)–(3) символы v_i , v_p , v_t и k_i , k_p , k_t есть скорости и константы скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

В случае протекания полимеризации ТФМ только в рамках формирования ЕТСЭ реакция инициирования мономера реализуется лишь один раз — в первоначальном акте процесса. На последующих стадиях иницируется двойная связь в виде подвешенной группы (ПГ или PG):



Поскольку реакционноспособность двойной связи в мономере и ПГ одинакова, как и радикалов $M\cdot$ и $PG\cdot$, эти радикалы обозначим одним символом R и полагаем равными значения k_i в уравнениях (1) и (1a). Радикал R находится в состоянии подвешенной к цепи группы.

Если образующийся радикал связан с двумя макроцепями или циклом, обозначим его как R' , он отличается от R повышенной стерической затрудненностью. Для него принято, что константа скорости роста цепи равна:

$$k'_p = 0.1k_p, \quad (4)$$

но константа скорости обрыва цепи $k'_t = k_t$ (скорости обрыва цепи $v' = k_t[R][R']$, $v'' = k_t[R']^2$). Итак, рост цепи описывается уравнениями (2) и

$$v'_p = k'_p[R'][M]. \quad (5)$$

Производство молекулярной массы остова ЕТСЭ (или увеличение степени полимеризации P_n) реализуется по реакциям (2) и (5).

Вероятностные встречи (контакты) групп $R-PG$, $R'-PG$, $R-R$, $R-R'$ и $R'-R'$ ведут к реакциям сшивания и циклообразования. Принято, что константы скоростей этих реакций равны значениям k_p , k'_p , k_t и охватываются уравнениями (2), (3), (5). Реакции сшивания и циклообразования не обуславливают возрастания P_n , а вызывают только топологические изменения в остова ЕТСЭ. Совершенно очевидно, что помимо квадратичного обрыва в реакционной системе протекает линейный обрыв R и R' с их иммобилизацией в структуре ЕТСЭ. В конце процесса это от-

ражается в виде уловленных радикалов R и R' .

На начальных стадиях рассматриваемый процесс является сугубо стохастическим и при его моделировании случайным образом выбирали тип элементарной реакции, конкретную реагирующую группу, направления переноса радикала, построения молекулы на решетке, время ожидания стадии [8]. Запрещено двукратное посещение узла (учет эффекта исключенного объема). Моделирование осуществляли на простой кубической решетке $50 \times 50 \times 50$. Если принять плотность реального ТФМ равной 1.05 г/см^3 и значение молекулярной массы 200 г/моль , то имитируемый объем для данной решетки (пусть молекула ТФМ занимает в решетке 3 узла (2 ребра)) составит 13179 нм^3 . Это соответствует структурному образованию с линейным размером 23.6 нм . Для решетки характерно наличие 88.5% объемных узлов со степенью свободы 6. Число соседей у реакционноспособного узла уменьшается по ходу процесса.

Структура реального единичного трехмерного структурного элемента (ЕТСЭ) малоподвижна, особенно в области образовавшихся четвертичных атомов C и, в том числе, вследствие меж- и внутримолекулярных взаимодействий, которые тормозят молекулярную подвижность в ЕТСЭ. Эти факторы сближают кажущееся различие в жесткости между реальным ЕТСЭ и ЕТСЭ в выбранной нами геометрической решетке. В случае простой кубической решетки число соседей у реакционноспособного узла — величина переменная (от 6 и менее), но то же самое относится и к реакционноспособному атому в реальной реакционной системе (реальное число соседей у таких атомов в молекуле ОЭА неизвестно). Подвижность мономера в нашей модели ограничивается объемом, доступным для его размещения, то есть он может не поместиться в этот нанобъем (то же самое имеет место и в реальном опыте). Этот фактор способствует образованию в матрице полимеризата свободного и пустого объема. Следует подчеркнуть, что о топологии реальных ЕТСЭ в полимерах ОЭА ничего не известно, кроме необоснованных гипотез. Наша работа является первой в мировой практике, в которой обоснованно, на базе результатов численного эксперимента, описаны топологические характеристики ЕТСЭ полимеров ОЭА.

При расчете вероятности реакций $p_j = v_j/V$

учитывали шесть элементарных реакций, где p_j — вероятность протекания j -й реакции (p_j есть статистический вес j -й реакции), $V = v_i + v_p + v_p' + v_t + v_t' + v_t''$; $P = \sum p_j = 1$. По мере увеличения глубины превращения ТФМ стохастический процесс трехмерной полимеризации переходит в детерминистско-стохастический, а затем преимущественно в детерминистский ввиду уменьшения степеней свободы в реакционной системе.

Были приняты следующие значения для констант скоростей реакций: $k_i = (0.0001-100)k_p$, $k_p = 400$ л/моль·с, $k_p' = 40$ л/моль·с, $k_t = 10^6$ л/моль·с. Усреднение результатов эксперимента осуществляли по 5000 реализаций модели (5000 опытов), каждый опыт есть независимое от других опытов событие, но проверка показала, что средние значения параметров одной серии из 5000 опытов отличаются от средних значений параметров другой серии не более чем на 0.5–2 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из зависимостей числа радикалов N_R , $N_{R'}$ и суммы $N_R + N_{R'}$ от P_n следует, что с увеличением скорости инициирования, как и следовало ожидать, возра-

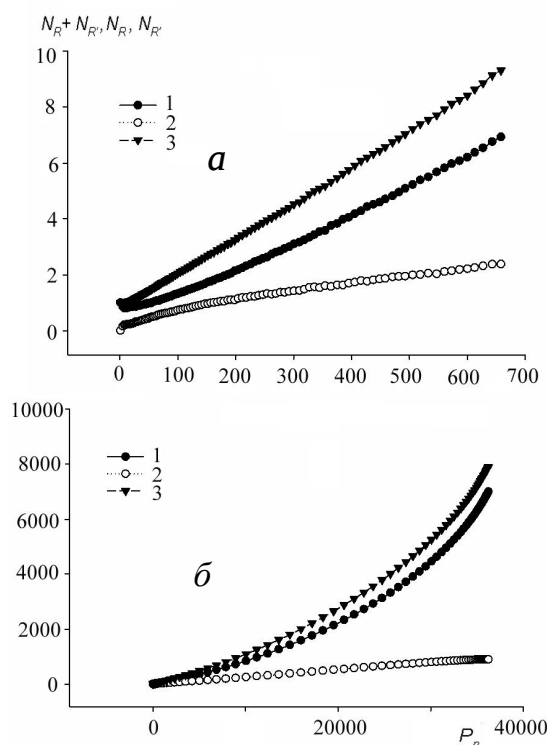


Рис. 1. Зависимость числа радикалов от степени полимеризации ЕТСЭ при $k_i/k_p = 0.001$ (а) и 1 (б). Простая кубическая решетка 50^3 .

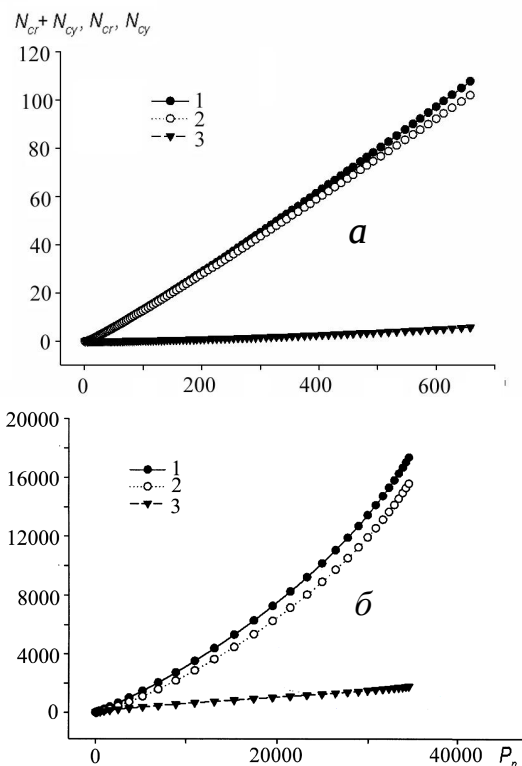


Рис. 2. Изменение числа швов, циклов и их суммы в зависимости от степени полимеризации ЕТСЭ при $k_i/k_p = 0.001$ (а) и 0.1 (б).

стают скорость генерирования радикалов R и R' и их количество (в случае R' величина $N_{R'}$ растет в ряду отношения k_i/k_p от 0.0001 до 1, начиная с которого имеет место уменьшение $N_{R'}$, а зависимость $N_{R'}(P_n)$ приобретает линейный характер, то есть скорость генерирования R' становится постоянной), причем кривая $N_R(P_n)$ имеет характер кривой с автоускорением. Стерически более затрудненные радикалы R' образуются через радикалы R , но и радикалы R' могут вновь образовать радикалы R . Из рис. 1 следует, что с возрастанием молекулярной массы ЕТСЭ его остов обрамляется большим числом R и R' . Модель позволяет оценить число радикалов R_1 (первый мономерный радикал в реакции $R_0 + PG \rightarrow R_1$) и оказалось, что с увеличением отношения k_i/k_p в пределах 0.0001–100 их число в конце процесса составляет от 1 до 21 % от предельного числа $N_R + N_{R'}$ соответственно.

Аналогично рассмотренной выше зависимости число швов N_{cr} и циклов N_{cy} с увеличе-

нием P_n ЕТСЭ растут (рис. 2, а, б), но до диапазона $k_i/k_p = (1-10)$, начиная с которого их значения уменьшаются (исключая N_{cy} при $k_i = 100k_p$). Кривые $N_{cy}(P_n)$ при $k_i/k_p = 0.1$ и выше (рис. 2, б) имеют линейный характер, но зависимости $N_{cr}(P_n)$ являются кривыми с автоускорением вследствие более благоприятных условий протекания реакции сшивания. В условиях малых скоростей иницирования превалирует реакция циклообразования (рис. 2, а), достигающая своего максимального вклада при $k_i/k_p \sim 0.01$, а затем с ростом k_i вклад этой реакции уменьшается. В области $k_i = 0.01k_p$ для реакций сшивания и циклообразования имеет место инверсия и кривые $N_{cr}(P_n)$ лежат выше кривых $N_{cy}(P_n)$ (рис. 2). Таким образом, зависимости $N_{cr}(P_n)$ и $N_{cy}(P_n)$ оказываются экстремальными в отношении скорости иницирования цепи, но количество сшивок и циклов, обрамляющих остов ЕТСЭ, увеличивается с возрастанием P_n .

Рис. 3 иллюстрирует, как изменяется вклад реакций с различными механизмами сшивания и циклообразования в образование сшивок и ци-

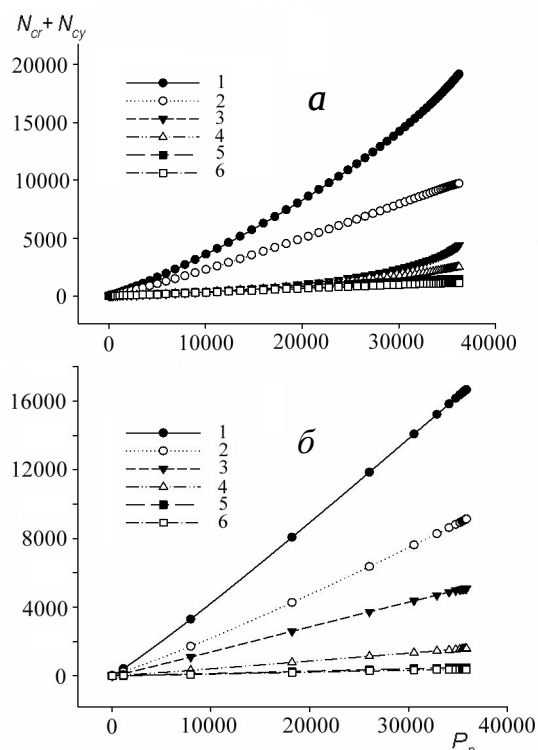


Рис. 3. Влияние различных механизмов реакций циклообразования и сшивания на эти процессы при $k_i/k_p = 1$ (а) и 100 (б).

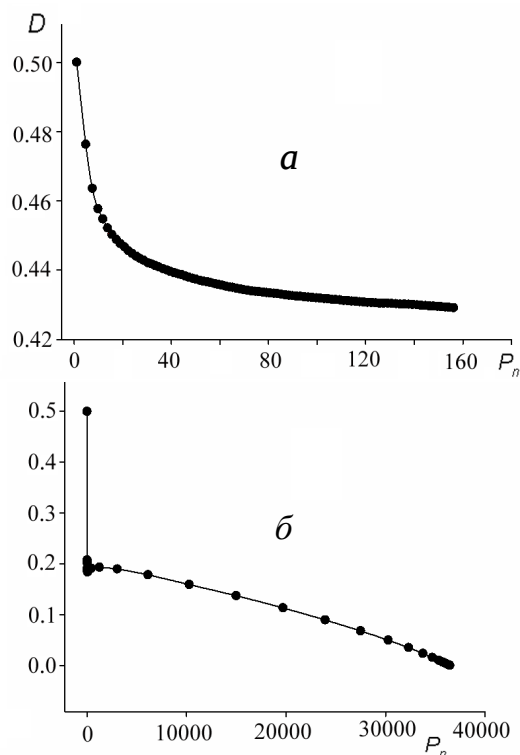


Рис. 4. Изменение остаточной доли ПГ (D) в ЕТСЭ с ростом степени полимеризации при $k_i/k_p = 0.0001$ (а) и 10 (б).

клов. При отношениях $k_i/k_p < 0.01$ основной вклад вносят реакции $R-PG$ и $R'-PG$, а вклад реакций обрыва $R-R$, $R-R'$ и $R'-R'$ мал. Для $k_i = 0.01k_p$ порядок вклада реакций изменяется на $R-PG > R'-R' > R'-PG > R-R' > R-R$; в диапазоне $k_i = (0.1-10)k_p$ ряд имеет вид $R-PG > R-R > R-R' > R'-R' > R'-PG$ (рис. 3, а) и, наконец, при $k_i = 100k_p$ первостепенный вклад принадлежит реакциям $R-R > R-PG$ (рис. 3, б). Начиная с $k_i \geq 0.01k_p$ преимущественно протекает реакция сшивания макроцепей (рис. 2) и, как следует из рассмотренных зависимостей (рис. 3), реакция сшивания, в основном, реализуется по реакциям радикала R с подвешенной двойной связью (ПГ) и реакции $R-R$. В ряду отношений $k_i/k_p = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ доля реакций $R-PG$ и $R-R$ в процесс сшивания составляет (по предельным значениям) 0.71, 0.716, 0.735, 0.775, 0.853 при доле сшивок в остане ЕТСЭ 0.686, 0.897, 0.961, 0.971 и 0.955, что подтверждает сказанное выше.

Изменение доли ПГ (D) от P_n имеет вид ниспадающих кривых до значений $k_i \leq 10k_p$ (рис. 4), а при этом отношении и выше на кривой $D(P_n)$ в

области $P_n \sim 1000$ —2000 происходит некоторое возрастание D (это означает превышение скорости образования ПГ над скоростью их расхода) с последующим падением до значений D порядка $7 \cdot 10^{-4}$ вследствие израсходования ПГ не только в реакциях $R-PG$, $R'-PG$, но и в реакции инициирования R_0-PG с генерированием R (часть из которых есть R_1).

Описываемый численный эксперимент проводился в условиях выполнения 5000 опытов, каждый из которых есть независимое событие. При этом обращают на себя внимание два наблюдаемых факта. Первый — по мере прохождения эксперимента число опытов, учитываемых при процедуре усреднения параметров, от первоначальных 5000 опытов уменьшается до 70—3800 в зависимости от условий (величина k_i/k_p и др.). Этот факт обусловлен образованием низкомолекулярных ЕТСЭ вследствие реакций циклообразования и иммобилизации функциональных групп и выбыванием подобных ЕТСЭ из процесса (особенно сильно это явление проявляется при $k_i < 0.01k_p$); с нарастанием величины k_i возрастает число радикалов и, соответственно, число каналов выхода процесса трехмерной полимеризации ТФМ из тупиковых путей с соответствующим ростом P_n остова ЕТСЭ. Второй факт — обнаружено гранулометрическое распределение (ГМР) ЕТСЭ от мономодального с широким крылом со стороны более высоких P_n ($k_i/k_p < 0.01$; отметим, что в случае $k_i/k_p \leq 0.001$, помимо низкомолекулярных ЕТСЭ, образуются отдельные высокомолекулярные ЕТСЭ) до бимодального при переходе в область более высоких скоростей инициирования. При $k_i/k_p > 0.01$ на кривой ГМР возникает второй пик вблизи $P_n \sim (2.2\text{—}3.7) \cdot 10^4$, положение которого изменяется в зависимости от скорости инициирования. Для иллюстрации на рис. 5, а (асимметричная кривая ГМР с максимумом при $P_n \sim 7\text{—}14$ и максимальным значением $P_n = 550$) и на рис. 5, б (первый пик в области $P_n \sim 5\text{—}40$ с максимумом при $P_n = 10$ и второй пик в области $P_n \sim 36300\text{—}36870$, доли пиков составляют 0.08 и 0.92 соответственно) приведены типичные кривые ГМР. Бимодальный характер ГМР согласуется с результатами работ [12, 13], в которых для случая полимеризации бис(метакрилоилокси)этилена установлено наличие бимодального ГМР для рас-

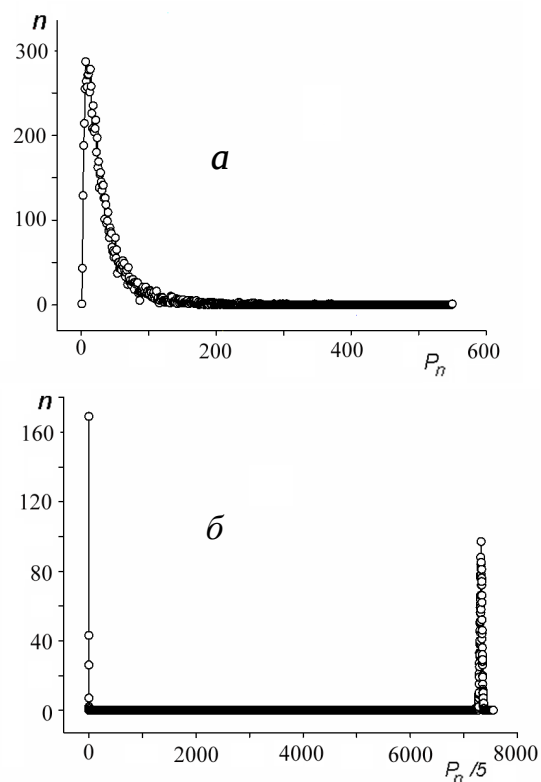


Рис. 5. Гранулометрическое распределение структурных элементов в координатах: число ЕТСЭ в зависимости от степени полимеризации при $k_i/k_p = 0.0001$ (а) и 10 (б).

творимой части полимера.

Модель ГСУ—ЕТСЭ позволяет снимать срезы процесса трехмерной полимеризации ТФМ в любой текущий момент процесса с целью выявления текущих параметров формирующегося ЕТСЭ. В табл. 1 даны текущие характеристики ЕТСЭ для значения $P_n = 100$ звеньев. Очевидно,

Т а б л и ц а 1

Текущие характеристики ЕТСЭ при $P_n = 100$

k_i/k_p	N_R	$N_{R'}$	N_{cr}	N_{cy}	N_{PG}
0.0001	0.94	0.30	0.21	12.65	75
0.001	1.32	0.73	0.40	12.68	74
0.01	2.06	1.58	1.47	12.72	69
0.1	4.95	3.14	4.20	9.85	64
1	9.91	3.73	11.3	6.17	53
10	18.64	3.23	18.2	3.57	33
100	36.8	1.27	20.7	3.22	3.3

что с увеличением скорости инициирования растут значения N_R и N_{cr} (причем $N_{cy} > N_{cr}$ до $k_i < k_p$), уменьшаются величины N_{cy} и N_{PG} (понятно, что при $P_n = 100$ число ПГ еще достаточно велико, исключая вариант $k_i = 100k_p$) и имеет место экстремальная зависимость для N_R . Наиболее высокосшитым ЕТСЭ при этой глубине превращения является ЕТСЭ, полученный в условиях $k_i = 100k_p$.

Для сравнения в табл. 2 приведены характеристики ЕТСЭ, рассчитанные на сто звеньев ЕТСЭ по значениям предельных параметров при разных отношениях k_i/k_p . Как и в предыдущем случае, N_R растет с увеличением скорости инициирования, число N_{PG} уменьшается, а параметры N_R , N_{cr} , N_{cy} изменяются экстремальным образом. Начиная с $k_i/k_p \geq 0.01$ число сшивок и N_R (исключая вариант $k_i = 100k_p$) для конечного ЕТСЭ больше, а число N_{PG} — меньше (табл. 2) по сравнению с текущим ЕТСЭ (табл. 1). Соблюдается закономерность $N_{cr} < N_{cy}$ в обоих рассматриваемых случаях, но до разных отношений k_i/k_p . Только при низких значениях скорости инициирования около 2/3 звеньев остова ЕТСЭ содержат подвешенные двойные связи, а при $k_i/k_p > 0.01$ число N_{PG} заметно уменьшается, но возрастает число подвешенных групп другой природы — в виде радикалов. Известно, что в стеклообразном состоянии реальное макротело полимеров ТФМ содержит большое число радикалов, имеющих времена жизни, исчисляющиеся месяцами.

Т а б л и ц а 2

Предельные значения параметров, характеризующих участки остова ЕТСЭ из 100 звеньев

k_i/k_p	N_R	$N_{R'}$	N_{cr}	N_{cy}	N_{PG}
0.0001	0.7	0.2	0.16	13.3	75.4
0.001	1	0.4	0.88	15.5	69
0.01	9	2.1	28.3	12.9	23
0.1	15.5	2.6	45.1	5.2	7.5
1	19.3	2.5	50.8	2.1	1.2
10	20.5	1.8	49.6	1.5	0.07
100	21.4	0.9	44.4	2.1	0.007

Если полагать правомочной концепцию о возможности явлений гелеобразования и стеклования на уровне ЕТСЭ, то из результатов моделирования полимеризации ТФМ вытекает, что в

зависимости от скорости инициирования в области гелеобразования (определяли по началу перехода от прямолинейной зависимости dP_n/dt к криволинейной) наблюдаются такие закономерности (C есть глубина превращения):

k_i/k_p	P_n	N_R	$N_{R'}$	N_{cr}	N_{cy}	N_{PG}	$C, \%$
1	275–500	21–25	9–15	42–90	15–26	120–216	0.8–1.4
10	50–50	12–25	1–4	6–25	2–5	10–31	0.2–0.35

Приняв диапазон проявления максимальной скорости реакции dP_n/dt за начало перехода полимеризата в стеклообразное состояние получили для него значения $P_n = 14800–18200$, $N_R = 1420–3750$, $N_{R'} = 380–230$, $N_{cr} = 5380–7700$, $N_{cy} = 220–370$, $N_{PG} = 3910–895$ для отношений $k_i/k_p = 1–100$ (первая цифра относится к режиму $k_i = k_p$). Эти примеры даны в качестве иллюстрации возможностей модели ГСУ—ЕТСЭ.

Итак, присутствие в остова ЕТСЭ указанных подвешенных групп и циклов есть одна из разновидностей дефектности структуры ТП. Другим типом дефектности структуры макротела ТП является наличие в его объеме низкомолекулярных малореакционноспособных или инертных ЕТСЭ (это следует из ГМР). Ясно, что оба типа дефектности будут обуславливать ухудшение механических свойств ТП. Эти виды дефектности в сочетании с указанной выше межглобулярной дефектностью и есть причины низких значений технической прочности ТП. Второй вид дефектности необходимо учитывать и при создании гелевой технологии получения материалов. Эти виды дефектности не внушают оптимизма для решения проблемы изготовления высокопрочных наноматериалов на базе ТП по обычным технологиям, но, возможно, использование силовых полей на стадии полимеризации ТФМ [2] позволит частично решить эту задачу.

Таким образом, в данной работе показано, что ЕТСЭ представляет собой структурный элемент с варьируемой, в зависимости от режима полимеризации ТФМ, реакционной способностью и дефектностью; остов ЕТСЭ обрамлен зависящим от режима процесса определенным количеством радикалов, подвешенных двойных связей и циклов; для остова ЕТСЭ имеет место молекулярно-массовое распределение макроцепей, а макротело ТП будет иметь ГМР. Укажем, что представленные в работе результаты являются пионерскими

и важными для понимания тонкостей процесса структурообразования ТП.

РЕЗЮМЕ. Вперше виконано моделювання (методом Монте-Карло) формування одиничного тривимірного структурного елементу (ОТСЕ) в умовах вільнорадикальної полімеризації тетрафункціонального мономеру. Виявлено кінетику зміни деяких топологічних параметрів (число зшивок і циклів, внесок механізмів елементарних реакцій в циклоутворення і зшивання та ін.), що характеризують ОТСЕ.

SUMMARY. Monte-Carlo simulation of the formation of an individual three-dimensional structure element (ITDSE) under the conditions of free radical polymerization of tetrafunctional monomer has been performed for the first time. The kinetics of variation of some topological parameters (the number of cross-links and rings, contribution of elementary-reaction mechanisms to ring formation and cross-linking, etc), which characterize ITDSE, have been established.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винсент П.И. Сб. Механические свойства новых материалов. -М.: Мир, 1966. -С. 191.
2. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поли-

карбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.

3. Сивергин Ю.М., Киреева С.М., Берлин А.А. Надмолекулярная морфология и поведение при одноосном растяжении трёхмерных полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1972. -№ 5033-Деп.
4. Берлин А.А., Киреева С.М., Сивергин Ю.М. О морфологии, релаксационных и предельных механических свойствах трёхмерных полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1974. -№ 1650-Деп.
5. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М: Химия, 2000.
6. Boots H.M.J., Pandey R.B. // Polym. Bull. -1984. -11. -Р. 415.
7. Boots H.M.J. Intergration of fundamental polymer science and technology / Ed. by L.A.Kleintjens, P.J.L.Lemstra. -New York: Elsevier appl. Sci. Publ., 1985.
8. Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М. // Пласт. массы. -2005. -№ 8. -С. 19.
9. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трёхмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. -СПб.: Химиздат. 2006.
10. Усманов Т.С., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Усманов С.М. // Башкирский хим. журн. -2006. -13, № 4. -С. 101.
11. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. -М.: Наука. 2008.
12. Chiu Y.Y., Lee L.J. // J. Polym. Sci.: Pt A: Polymer Chem. -1995. -33, № 2. -Р. 257.
13. Chiu Y.Y., Lee L.J. // Ibid. -1995. -33, № 2. -Р. 269.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН, Москва
Бирская государственная социально-педагогическая
академия, РФ

Поступила 05.12.2014