

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 81
июнь
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.І., СОЛОПАН С.О., КОВАЛЕНКО Л.Л., ПУНДА К.Ю. Товсті плівки діоксиду цирконію, стабілізованого оксидами іттрію, скандію, церію та заліза 71
- ЗИНЧЕНКО В.Ф., АНТОНОВИЧ В.П., ТИМУХІН С.В. Кислотно-основні властивості неорганічних сполук цирконію і гафнію в твердофазному стані і водних розчинах 77
- МАРЦИНКО О.Б., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., ЧЕБАНЕНКО О.А., ПЕСАРОГЛО О.Г. Особливості одержання комплексних тартратогерманатів різних структурних типів 83
- НИКИФОРОВА А.В., ЛЕВЧИК В.М., ЗУЙ М.Ф. Посадження рідинного мікроекстракційного концентрування і газохроматографічного визначення парабенів у формі ацетилпохідних 89
- СТАВИЦЬКА С.С., МИРОНЮК Т.І., СИЧ Н.В. Дослідження методом ЕПР придатності антрациту для створення кисневих сенсорів 95
- ЛАРІН В.І., ХОБОТОВА Е.Б., КАЛМИКОВА Ю.С. Хімічний склад відвальних доменних шлаків 101

Органічна хімія

- ПЕТКО К.І., ВОРОБЕЙ В.М. Похідні бензімідазолу і бензотриазолу з (2-Н- і 2-алкокси)-гексафторізопропільними групами при атомі азоту 106
- ГОЛОВАТЮК В.М., БЕЗУГЛИЙ Ю.В., КАШКОВСЬКИЙ В.І. Синтез нових ненасичених похідних 1-феніл-3,5-диметилпіразолу реакціями крос-метатезису 111

Хімія високомолекулярних сполук

- ПУРІКОВА О.Г., ГРИГОР'ЄВА О.П., ФАЙНЛЕЙБ О.М. Хімічна структура і ефективність ІІАР при синтезі полістирол-поліціануратних polyHIPEs 115

Інформація. Хроніка

- Сучасні проблеми хімії неорганічних речовин і матеріалів цивільного і подвійного призначення 126

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ВЬЮНОВ О.И., СОЛОПАН С.А., КОВАЛЕНКО Л.Л., ПУНДА К.Ю. Толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия, церия и железа 71
- ЗИНЧЕНКО В.Ф., АНТОНОВИЧ В.П., ТИМУХИН Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах 77
- МАРЦИНКО О.Б., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ЧЕБАНЕНКО Е.А., ПЕСАРОГЛО А.Г. Особенности получения комплексных тартратогерманатов разных структурных типов 83

НИКИФОРОВА А.В., ЛЕВЧИК В.М., ЗУЙ М.Ф. Сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения парабенов в форме ацетилпроизводных	89
СТАВИЦКАЯ С.С., МИРОНЮК Т.И., СЫЧ Н.В. Исследование методом ЭПР пригодности антрацита для создания кислородных сенсоров	95
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б., КАЛМЫКОВА Ю.С. Химический состав отвальных доменных шлаков	101

Органическая химия

ПЕТКО К.И., ВОРОБЕЙ В.М. Производные бензимидазола и бензотриазола с (2-Н- и 2-алкокси)-гексафторизопропильными группами у атома азота	106
ГОЛОВАТЮК В.Н., БЕЗУГЛЫЙ Ю.В., КАШКОВСКИЙ В.И. Синтез новых ненасыщенных производных 1-фенил-3,5-диметилпиразола реакциями кросс-метатезиса	111

Химия высокомолекулярных соединений

ПУРИКОВА О.Г., ГРИГОРЬЕВА О.П., ФАЙНЛЕЙБ А.М. Химическая структура и эффективность ПАВ при синтезе полистирол/полициануратных polyHIPEs	115
---	-----

Информация. Хроника

Современные проблемы химии неорганических веществ и материалов гражданского и двойного назначения	126
---	-----

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

YANCHEVSKII O.Z., V'YUNOV O.I., SOLOPAN S.A., KOVALENKO L.L., PUNDA K.Yu. Thick zirconia films stabilized by oxides of yttrium, scandium, cerium and iron	71
ZINCHENKO V.F., ANTONOVICH V.P., TIMUKHIN Ye.V. The acid-basic properties of inorganic compounds of zirconium and hafnium in solid-phase state and aqueous solutions	77
MARTSINKO Ye.E., SEIFULLINA I.I., CHEBANENKO Ye.A., PESAROGLO A.G. Features synthesis of complex tartratogermanates different structural types	83
NIKIPHOVA A.V., LEVCHYK V.M., ZUI M.F. The liquid microextraction preconcentration coupled with gas chromatographic determination of acetyl derivatives of parabens	89
STAVITSKAYA S.S., MIRONYUK T.I., SYCH N.V. ESR study of fitness for creation of anthracite oxygen sensor	95
LARIN V.I., KHOBOTOVA E.B., KALMYKOVA Yu.S. The chemical composition of blast furnace slags	101

Organic Chemistry

PETKO K.I., VOROBAY V.M. Benzimidazole and benzotriazole derivatives with (2-H- and 2-alkoxy)-hexafluoroisopropyl groups at the nitrogen atom	106
GOLOVATIUK V.M., BEZUGLYI Yu.V., KASHKOVSKII V.I. Synthesis of the new unsaturated 1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole derivatives by cross-metathesis reactions	111

Chemistry of High-Molecular Compounds

PURIKOVA O.G., GRIGORYEVA O.P., FAINLEIB A.M. Chemical structure and effectiveness of surfactants their in synthesis of polystyrene-polycyanurate polyHIPEs	115
---	-----

Information. News Items

Present-day problems of the chemistry of civil- and dual-purpose inorganic substances and materials	126
---	-----

УДК 546.831.4:544.018.4

О.З.Янчевский, О.И.Вьюнов, С.А.Солопан, Л.Л.Коваленко, К.Ю.Пунда

ТОЛСТЫЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ, СКАНДИЯ, ЦЕРИЯ И ЖЕЛЕЗА

Методом литья пленок (“tape casting”) синтезированы толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного комплексными скандий-, иттрий-, церий- и железосодержащими добавками. Скандийсодержащие пленки в области средних температур 600–700 °С характеризуются достаточно высокой ионной проводимостью, низким уровнем электронной проводимости и могут быть использованы как твердые электролиты для низкотемпературных (600 °С) топливных ячеек.

ВВЕДЕНИЕ. Перспективность создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ, англ. SOFC — solid oxide fuel cells) обусловлена их высокой эффективностью, компактностью и экологичностью [1, 2]. В ТОТЭ за счет энергии химической реакции при переносе ионов O^{2-} от пористого катода через твердый электролит к пористому аноду во внешней цепи возникает электрический ток. В качестве твердого электролита и основы для анода ТОТЭ применяют стабилизированный в широком интервале температур оксидами РЗЭ в кубической симметрии диоксид циркония ($c\text{-ZrO}_2$). Наиболее высокой кислородной проводимостью характеризуются твердые растворы $ZrO_2\text{—}Sc_2O_3$, что позволяет в дальнейшем понизить рабочие температуры ТОТЭ до 600–700 °С [3, 4]. Однако для них, как и для более распространенных систем $ZrO_2\text{—}Y_2O_3$, присуща временная деградация материала [5, 6]. Одним из способов борьбы с деградацией $c\text{-ZrO}_2$ может быть комплексное легирование циркониевой матрицы несколькими стабилизирующими добавками, например, оксидами железа (III) и церия (IV). Проведенные исследования показали, что составы $(ZrO_2)_{0.80}(M_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ или $Zr_{0.80}M_{0.14}Ce_{0.06}O_{1.93}$ и $(ZrO_2)_{0.90}(M_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ или $Zr_{0.8182}M_{0.1273}Fe_{0.0545}O_{1.9091}$, где $M = Y, Sc$, обеспечивают формирование стабильного в широком диапазоне температур $c\text{-ZrO}_2$ [7–9]. Снижение толщины слоя твердого электролита, переход к пленочным конструкциям снижает омические потери. При этом для пористых электродов ТОТЭ толстые (толщиной 10–50 мкм) пленки могут оказаться предпочтительнее, чем тонкие,

поскольку позволяют обеспечить более надежный контакт на границах электрод—твердый электролит [10]. Одним из наиболее удобных методов получения толстых пленок заданной толщины и пористости является метод литья (“tape casting”).

Цель нашей работы — синтез толсто пленочных образцов методом “tape casting” следующих твердых растворов с флюоритоподобной $c\text{-ZrO}_2$ структурой: $(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ (I), $(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ (II), $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (III), $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (IV) и исследование их характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения керамики и толстых пленок I–IV вначале были синтезированы нанопорошки из растворов путем двухстадийного осаждения. Разделение осаждения на этапы позволило избежать агломерации частиц осадка и получить мягкие рассыпчатые порошки. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы $ZrOCl_2$, $Sc(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ квалификации ч.д.а. и раствор NH_4OH х.ч. На первом этапе при pH 4–4.5 осаждали гидроксид циркония (для составов I, II) или гидроксиды циркония и железа (для III, IV). На втором этапе поднимали pH до 8.5–9.0 и доосаждали гидроксиды: иттрия и церия (для I), скандия и церия (для II), иттрия (для III) или скандия (для IV). Осадки промывали на фильтре бидистиллированной водой для полного удаления ионов Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ и высушивали при 100–110 °С. После этого их подвергали термообработке 2 ч при 600 °С. Образцы исследовали методом количественного рент-

генофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Внешние стандарты — сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [11]. Часть полученных порошков использовали для спекания керамики: порошки подвергали мокрому помолу с добавлением 5%-го раствора поливинилового спирта, высушивали, гранулировали и прессовали в заготовки диаметром 15 мм и высотой 4–5 мм под давлением 50 МПа. Керамические образцы спекали при температурах 1360–1400 °С и длительности 2–10 ч со скоростью нагрева и остывания 300 °С/ч.

Оставшуюся часть порошков составов I–IV после термообработки при 600 °С использовали для получения пленок методом литья на установке Film Applicator and Drying Time Recorder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Путем подбора компонентов жидкой фазы, которая включала ацетилацетон, изопропанол, полиметилметакрилат, дибутилфталат, дибутилфосфат, галлотаннин, полиэтиленгликоль-4000, исследовали стабильность суспензий “оксидный порошок—жидкая фаза”. Суспензии с содержанием порошка 30 % мас. гомогенизировали на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в течение 2 ч при скорости вращения 300 об/мин. Скорость нанесения суспензии на подложку из поликора составляла 0.1 мм/с. После высыхания на воздухе пленки подвергали термообработке с различными режимами нагрева и экспозицией 2 ч при 1400 °С.

Микроструктуру пленок и количественного микроанализа элементов изучали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6510 с системой энергодисперсионного анализа (EDX) JED-2201, Япония. Для проведения импедансных исследований в диапазоне 0.1 Гц–32 МГц применяли анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов осуществляли при помощи компьютерной программы ZView. Платиновые электроды на образцы наносили методом напыления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При термообработке порошков составов I–IV, полученных осаждением из растворов, согласно данным РФА, рентгеноаморфные формы выше 450 °С начинают переходить в *c*- ZrO_2 -фазу (рис. 1). Поскольку при 600 °С порошки составов I–IV представ-

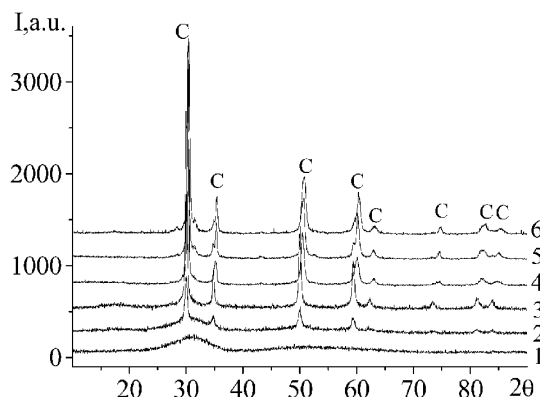


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы осадков после термообработок длительностью 2 ч составов: 1 — I (400 °С); 2 — I (450 °С); 3 — I (600 °С); 4 — II (600 °С); 5 — III (600 °С); 6 — IV (600 °С). С — рефлексы *c*- ZrO_2 -фазы.

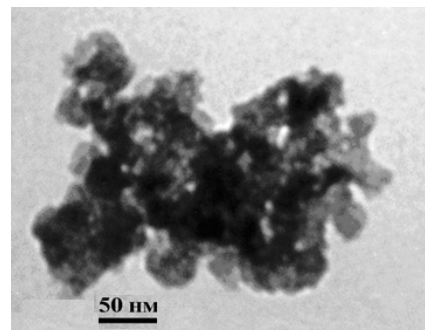


Рис. 2. Фотография частиц порошка $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ (I) после термообработки 2 ч при 600 °С.

лены *c*- ZrO_2 -фазой, состоят из слабоагломерированных частиц размером 40–150 нм (рис. 2), данные объекты были выбраны для дальнейшего синтеза толстых пленок и керамики. Качество пленок, получаемых методом литья, зависит и от состава суспензии, и от режимов термообработки высушенной суспензии, а пиролиз полимерных сетей, создаваемых связкой в объеме пленки, — от природы связки и ее количества. При создании суспензий на основе стабилизированного ZrO_2 как связки и пластификатора обычно используют полиэтиленгликоль (PEG) — неиногенное поверхностно-активное вещество с низкой температурой стеклования [12]. В то же время на качество пленок заметное влияние может оказывать и степень полимеризации связки [13]. Принимая во внимание перспективность добавок производной галовой кислоты для снижения вязкости суспензий [14], мы изучили замену традиционной

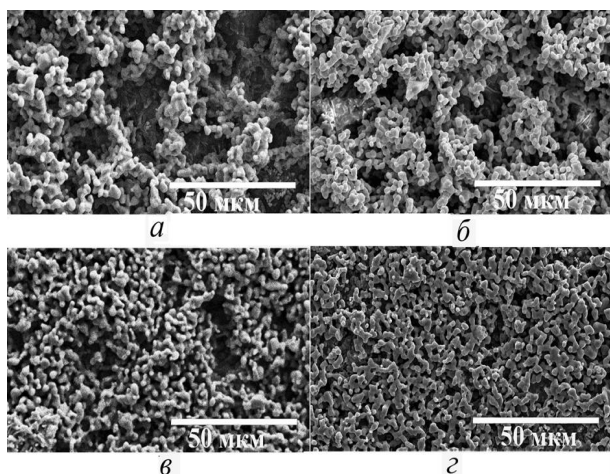


Рис. 3. Фотографии поверхности пленок $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ после термообработки при 1000°C , где в состав суспензии входил полиэтиленгликоль (а, б) или гидротаннин (в, г). Скорость нагрева от 20 до 500°C равна $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ (а, в); сверхбыстрый нагрев (термоудар) — от 20 до 500°C (б, г).

связки PEG-4000 галотаннином. Наши исследования показали, что так можно получить значительно более плотные пленки (рис. 3). Это объясняется особенностями сорбции и последующим в процессе пиролиза блокированием поверхностей частиц при промежуточных температурах, что влияет на рост и агрегацию частиц. Как правило, процесс удаления органических добавок из необожженной пленки практически полностью завершается к 500°C [15].

На примере пленки $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ при 100°C установлено, что скорость нагрева $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ от 20 до 500°C приводит к фор-

мированию пленок с более рыхлой структурой, независимо от выбора связки. В то же время сверхбыстрый нагрев (термоудар) от 20 до 500°C позволил заметно повысить плотность пленок (рис. 3). Это свидетельствует о том, что спекание и укрупнение наночастиц происходит на этапе нагрева. Принимая во внимание конкуренцию механизмов спекания нанопорошков в разных температурных зонах, для получения плотных пленок мы выбрали режимы термообработки, включающие термоудар на этапе пиролиза (до 500°C) и последующий медленный ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагрев до завершающей температуры синтеза (1400°C).

На рис. 4 приведены фотографии профиля и поверхности синтезированных пленок составов, полученные с помощью электронного микроскопа. Как видно из рисунка, Се-содержащие пленки имеют большую толщину (15–20 мкм) по сравнению с Fe-содержащими (10–12 мкм). Различия в морфологии пленок Y- и Sc-содержащих стабилизированных твердых растворов диоксида циркония незначительны. Размер зерен, образующих пленки, также отличается: от 0.5–1.5 мкм (Се-содержащие пленки) до 2–3 мкм (Fe-содержащие пленки). Последний факт может указывать на то, что оптимальная температура синтеза Fe-содержащих пленок, вероятно, несколько ниже, чем 1400°C .

Согласно результатам энергодисперсионной спектроскопии (рис. 5), в спектрах каждой из пленок фиксируются отражения излучений K_{α} , L_{α} и L_{β} -серий элементов исходного состава [16]. Количественный микроанализ элементов показал в образцах наличие алюминия, что обусловлено

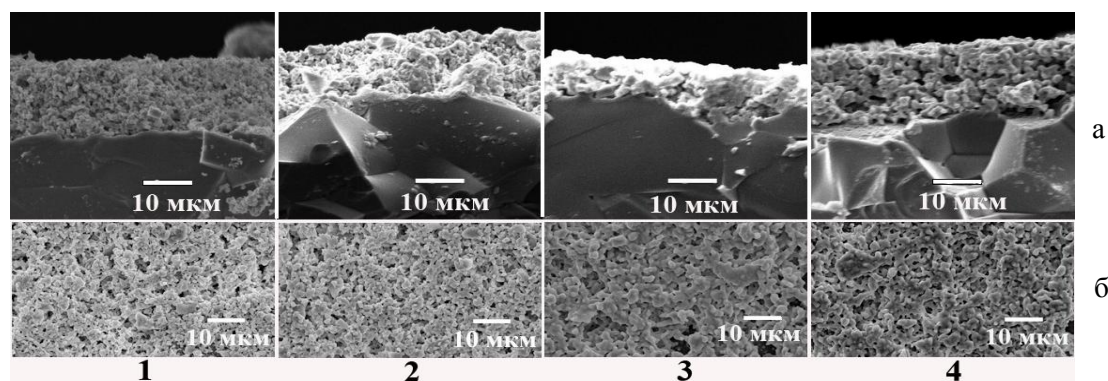


Рис. 4. Фотографии профиля (а) и поверхности (б) пленок: 1 — $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$; 2 — $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$; 3 — $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$; 4 — $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$. Условия анализа: термоудар от 20 до 500°C , равномерный нагрев со скоростью 1 град/мин от 500 до 1400°C , экспозиция 2 ч при 1400°C .

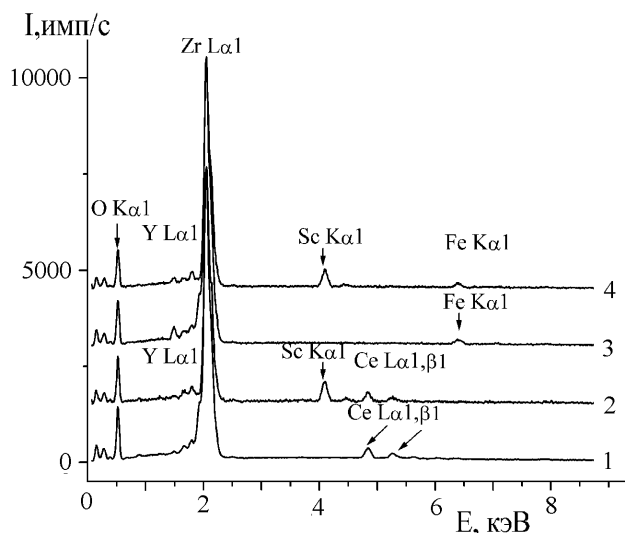


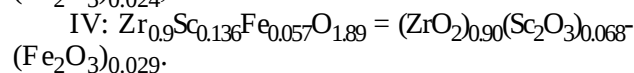
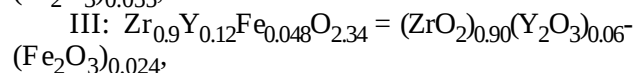
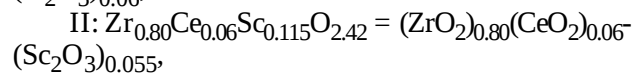
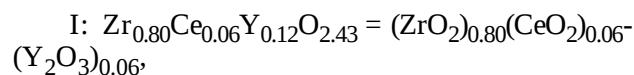
Рис. 5. Характеристические энергодисперсионные спектры рентгеновского излучения синтезированных пленок (номера спектров соответствуют формулам пленок на рис. 4).

излучением подложки из Al_2O_3 и открытыми порами (табл. 1). Прямое и откорректированное (без учета вклада подложки) содержание и мольные доли элементов синтезированных пленок приведены в табл. 1. На основании этих данных получены следующие химические формулы состава пленок:

Т а б л и ц а 1

Прямые и откорректированные (без учета Al_2O_3) данные количественного микроанализа энергодисперсионной спектроскопии по содержанию элементов в пленках

Номинальный состав пленки	Содержание элементов, % мас.						
	O	Al	Y	Zr	Ce	Fe	Se
$(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	29.0	0.15	8.10	56.09	6.47	—	—
$(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	25.88	0.32	—	62.05	7.25	—	5.54
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	29.48	1.15	7.68	59.74	—	1.95	—
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	25.6	0.59	—	66.4	—	2.49	4.92
Откорректированное содержание элементов, % мас./мол.дол.							
$(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	28.88	—	8.15	56.45	6.51	—	—
	1.88	—	0.09	0.62	0.047	—	—
$(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	25.2	—	—	62.2	7.30	—	5.49
	1.568	—	—	0.68	0.11	—	0.12
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	28.24	—	7.95	61.84	—	2.02	—
	1.765	—	0.089	0.678	—	0.036	—
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	24.9	—	—	67.6	—	2.54	5.00
	1.556	—	—	0.741	—	0.045	0.112



С учетом погрешностей энергодисперсионного метода анализа (1 % для тяжелых элементов) можно считать, что состав пленок близок к заданному.

Изучение рентгенофазового состава пленок подтверждает, что твердые растворы на основе диоксида циркония кристаллизуются в фазе c - ZrO_2 , однако для железосодержащих пленок наблюдается ≈ 1 –1.5 % мол. моноклинной m - ZrO_2 -фазы (рис. 6).

На основании результатов исследований комплексного импеданса рассчитаны проводимости пленок и керамики, построены аррениусовские температурные зависимости проводимости (рис. 7). Как видно из рисунка, проводимость пленок при 700 °C в 2.5–3 раза меньше, чем аналогичных керамических образцов. В то же время энергия активации проводимости пленок меньше, чем керамики (табл. 2). По этой причине, как видно из температурных зависимостей

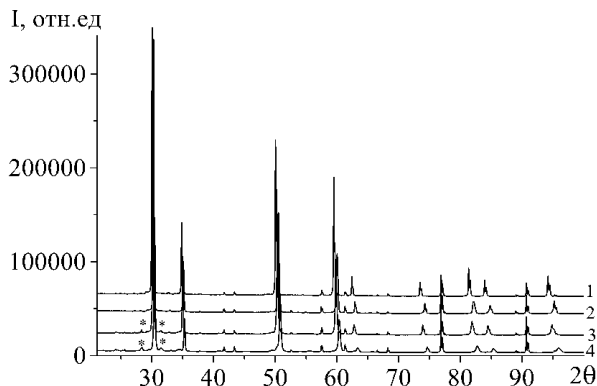


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных пленок: * — рефлексы $m\text{-ZrO}_2$ -фазы (здесь и на рис. 7 номера спектров соответствуют формулам пленок на рис. 4).

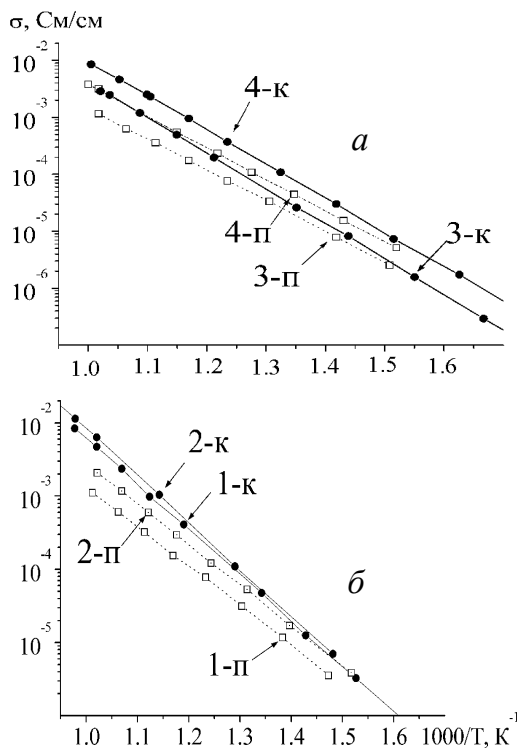


Рис. 7. Аррениусовские зависимости общей проводимости пленок (п) и керамики (к) от температуры: а — железосодержащие, б — церийсодержащие образцы.

проводимостей, разница в проводимости пленок и керамики с понижением температуры сокращается. Скандийсодержащие пленки характеризуются более высокой проводимостью, чем иттриевые. Интересно отметить, что комплексное легирование подрешетки циркония железом, несмотря на следовые количества моноклинной фазы, обеспечи-

Т а б л и ц а 2

Энергия активации проводимости пленок и керамики составов I–IV

Состав	$E_{ак}$, эВ	
	Керамика	Пленка
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$	1.29	1.14
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$	1.34	1.17
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.28	1.15
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.25	1.17

вает несколько большую проводимость пленок, чем в случае церийсодержащих кубических пленок. Поскольку такого различия в проводимости керамики не наблюдается, вероятно, эта особенность может быть связана с большей плотностью железосодержащих пленок в сравнении с церийсодержащими.

В результате лучшие синтезированные нами пленки имеют при 700°C проводимость, См/см: $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ — $2.4 \cdot 10^{-3}$; $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ и при 600°C : $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ — $4 \cdot 10^{-4}$; $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ — $5.6 \cdot 10^{-4}$.

Наличие в составе твердых растворов ионов Ce^{4+} , Fe^{3+} , способных переходить в более низкую степень окисления, позволяет допускать возможность возникновения в таких твердых электролитах нежелательной электронной проводимости. Однако ранее нами было установлено, что и для церий-, и для железосодержащих керамических образцов электронная проводимость составляет $\leq 0.1\%$ общей проводимости в широком интервале парциальных давлений кислорода [8].

Таким образом, синтезированные методом литья толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного комплексными скандийсодержащими добавками, характеризуются низким уровнем электронной проводимости, а также достаточно высокой ионной проводимостью в области средних температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$, и могут быть использованы как твердые электролиты для низкотемпературных (600°C) топливных ячеек.

РЕЗЮМЕ. Методом лиття (“tape casting”) синтезовано товсті плівки діоксиду цирконію, стабілізованого комплексними скандій-, ітрій-, церій- і залізовмісними добавками. Скандійвмісні плівки в області середніх температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$ характеризуються до-

силь високою іонною провідністю, низьким рівнем електронної провідності та можуть бути використані як тверді електроліти для низькотемпературних (600 °C) паливних комірок.

SUMMARY. Thick films of stabilized dioxide zirconium, stabilized by complex scandium-, yttrium-, cerium-, iron dopants were synthesized by tape casting method. Scandium-containing films are characterized by a sufficiently high ionic conductivity, low electronic conductivity, and can be used as solid electrolytes for low temperature (600 °C) fuel cells.

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Hayre R., Cha S.-W., Colella W. Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals. First ed. -New York: John Wiley & Sons, 2006.
2. EG&G technical service. I. Science Applications International Corporation. Fuel Cell Handbook. Sixth ed. -West Virginia: US Department of Energy, 2002.
3. Xu G., Zhang Y., Liao C., Yan C. // Solid State Commun. -2002. -**121**, № 1. -P. 45—49.
4. Striker D.W., Carlson W.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1965. -**48**, № 6. -P. 286—289.
5. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 3—4. -P. 261—268.
6. Nomura K., Mizutani Y., Kawai M. et al. // Ibid. -2000. -**132**, № 3—4. -P. 235—239.
7. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P. // J. Materials Science. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
8. Bohnke O., Gunes V., Kravchyk K.V. et al. // Solid State Ionics. -2014. -**262**. -P. 517—521.
9. Янчевський О.З., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Солопан С.О. // XIX Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених. -Одеса, 7—11 вересня 2014.
10. Pat. US 8067129 B2 S. -Publ. 29.11.2011.
11. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. -P. 1—4.
12. Vasantha Kumari K.G., Sasidharan K., Sapna M., Natarajan R. // Bull. Materials. Science. -2005. -**28**, № 2. -P. 103—108.
13. Tasic N., Brankovic Z., Marinkovic-Stanojevic Z., Brankovic G. // Science of Sintering. -2012. -**44**. -P. 365—372.
14. Zurcher S., Graule T. // J. Europ. Ceram. Soc. -2005. -**25**. -P. 863—873.
15. Salam L.A., Matthews R.D., Robertson H. // Ibid. -2000. -**20**. -P. 335—345.
16. Handbook of X-Ray Spectrometry. Second Ed. / Revised and Expanded R.E. Van Grieken, A.A. Marcowicz. -New York, 2001.

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

Поступила 18.01.2014

В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович, Е.В.Тимухин**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ТВЕРДОФАЗНОМ СОСТОЯНИИ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Обсуждены кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния и их соответствие положению в Периодической системе элементов. На основе предложенного параметра основности сделано заключение о большей основности оксида и фторида циркония по сравнению с аналогичными соединениями гафния, что является следствием лантанидного сжатия в ряду 4f-элементов. Этот вывод подтвержден анализом относительной прочности сложных оксидов циркония и гафния, в которых ZrO_2 и HfO_2 играют роль как основных (системы $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M = Ge, Ti$)— P_2O_5), так и кислотных (системы $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) оксидов. Отмечено, что различия кислотных (основных) свойств гидроксидов указанных металлов выражены заметно слабее, чем у соответствующих оксидов.

ВВЕДЕНИЕ. При всей фундаментальности таких химических понятий, как металлические (неметаллические) свойства элементов [1, 2], и связанных с ними терминов кислотно-основные свойства [3–5] ионов металлов и неметаллов, их оксидов, гидроксидов, солей, соответствующие строгие дефиниции в энциклопедической, учебной, монографической литературе практически отсутствуют.

Общие закономерности изменения металлических (неметаллических) свойств элементов в Периодической системе обычно выражают классическими положениями: слева направо в периоде металлические свойства элементов уменьшаются, неметаллические свойства усиливаются, увеличивается электроотрицательность; в группах сверху вниз усиливаются металлические свойства элементов и уменьшается их электроотрицательность.

Следует отметить, что понятие металлические (неметаллические) свойства применяют, как правило, к элементам, но не к их соединениям. Более подробно, но также в достаточно общей форме сформулированы закономерности изменения в Периодической таблице элементов основности (кислотности) оксидов и гидроксидов элементов: слева направо по периоду ослабевают основные (усиливаются кислотные) свойства оксидов и гидроксидов металлов; сверху вниз по группе усиливаются основные и ослабевают кислотные свойства оксидов и гидроксидов металлов; чем выше степень окисления элемента,

тем слабее основные свойства и сильнее кислотные свойства его оксида, гидроксида.

Уровень металлических (неметаллических) свойств элементов чаще всего оценивают величинами энергий ионизации, сродства к электрону, а также электроотрицательностью. Основность (кислотность) гидроксидов в растворе характеризуют, как правило, константами ионизации соответствующих кислот или сопряженных им оснований, константами гидролиза ионов металлов в солях сильных кислот (либо кислотных остатков в солях сильных оснований). Существенно, что в литературе не акцентировано внимание на возможностях прогноза направления протекания реакций между соединениями, исходя из их основности (кислотности); на некоторых различиях этих свойств, характерных для ионов металлов в растворах и соответствующих твердофазных неорганических соединений.

Цель работы — анализ литературных данных о кислотно-основных свойствах неорганических соединений элементов (главным образом циркония и гафния). При этом основное внимание уделено авторским подходам к описанию основности (кислотности) твердофазных соединений и на этой основе возможностям прогноза их взаимодействий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. О кислотности (основности) ионов циркония и гафния в водных растворах. Огромный массив данных о результатах определения констант гидролиза ионов металлов (K_{lr}) (или констант образования

их гидроксокомплексов β_i) систематизирован в книгах [6–9], а их связь с положением элемента в Периодической системе рассмотрена в работах [9–14]. В общем и упрощенном виде (без гидратных оболочек и коэффициентов активности ионов) уравнение гидролиза иона металла можно записать в виде:



Константы гидролиза обычно представляют:

$$K_{ir}^{общ} = [M(OH)_i^{(z-i)+}][H^+]^i / [M^{z+}] = K_{1r}, K_{2r}, \dots, K_{ir}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что константа гидролиза определяет степень кислотных свойств соответствующего иона металла. Его константа основности ($K_{осн,i}$) связана с константой гидролиза через ионное произведение воды (K_w) выражением (3):

$$K_{осн,i} = [M^{z+}][OH^-]^i / [M(OH)_i^{(z-i)+}] = K_w / K_{ir}. \quad (3)$$

Приведенные в справочной и монографической литературе значения констант гидролиза (или констант образования гидроксокомплексов) одного и того же иона металла (особенно установленные разными методами) часто существенно различаются (иногда на порядки). Объективных критериев “правильности” констант гидролиза нет, и такие критерии в ближайшее время вряд ли будут сформулированы. Можно лишь предположить, что “правильные” константы в рядах ионов металлов должны соответствовать их положению в Периодической системе.

Ряд приведенных в литературе данных о константах образования гидроксокомплексов Zr(IV) и Hf(IV) [6, 9, 13, 14] указывает на большую основность гафния и большую склонность к гидролизу ионов циркония (IV), что соответствует положению этой пары элементов–“близнецов” в Периодической таблице. Однако известны многочисленные отклонения от такой закономерности [15, 16]. В обстоятельном обзоре А.М.Чекмарева [16] упомянутые аномалии разнообразно и глубоко проанализированы, что позволило автору констатировать несколько принципиальных заключений: ионный, ковалентный (металлический) радиусы, электроотрицательность у Hf(IV) меньше, чем у Zr(IV), что харак-

теризует ион гафния (IV) как более кислотный, чем Zr(IV), и противоречит общепринятым закономерностям. А.М.Чекмарев вполне обоснованно считает, что устоявшиеся представления о большей устойчивости в водных растворах комплексов циркония (по сравнению с гафнием) объясняются “неоправданным исключением из рассмотрения дегидратации иона металла при образовании комплекса”. Исходя из данных о большей энергии гидратации иона Hf(IV), стандартных термодинамических характеристиках реакций образования Zr(OH)₄ и Hf(OH)₄ в водных растворах, автор [16] приходит к заключению о большей склонности к гидролизу (большей кислотности) иона Hf(IV), чем Zr(IV). К аналогичным выводам приходят авторы работы [15] на основании расчетов методом полной релятивистской теории функционала плотности электронной структуры гидратированных, гидролизированных, фторидных и хлоридных комплексов циркония, гафния и резерфордия. Существенно, что для твердофазных соединений циркония и гафния отмечена большая основность ZrO₂, Zr(OH)₄ по сравнению с HfO₂, Hf(OH)₄. Для объяснения такого отклонения от общей закономерности (не только для циркония и гафния) предпринята попытка охарактеризовать основность (кислотность) различных неорганических соединений в твердом состоянии.

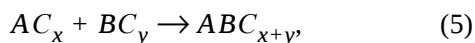
Концепция основности (кислотности) неорганических соединений. Ранее [17–19] нами предложены объективные критерии характеристики кислотно-основных свойств твердофазных неорганических соединений, исходя из структурно-энергетических и зарядовых параметров ионов и связей металл–неметалл. В качестве характеристики основности соединения в расчете на 1 связь катион–анион предложен параметр основности (B), рассчитываемый из соотношения:

$$B_{M-X} = I_{M-X} \frac{z_X \cdot r_M^2}{z_M \cdot r_X}, \quad (4)$$

где z_M , z_X , r_M , r_X — формальные заряды и ионные радиусы катиона металла и аниона неметалла либо анионной группы (OH[−], CO₃^{2−}, SO₄^{2−}, NO₃[−] и др.) соответственно, причем последние взяты по Шеннону [3] с учетом координационных чисел ионов в соответствующих структурах, I_{M-X} — ионность связи металл–неметалл.

Данный подход, естественно, применим к соединениям с преимущественно ионным характером связи, а именно, к оксидам, гидроксидам, солям достаточно активных металлов, в которых величина $I > 0.6$. Кроме того, следует сделать оговорку в отношении мягкости-жесткости ионов по Пирсону. В описанную концепцию не вписываются соединения, содержащие катионы либо анионы, обладающие заметной поляризуемостью (то есть заведомо "мягкие" либо с промежуточной "мягкостью"). Отсюда следует, что этой концепции соответствуют соединения, содержащие катионы [3]: Li^+ — Cs^+ , Be^{2+} — Ba^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} и анионы: F^- , O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . Параметр кислотности, очевидно, является величиной, обратной основности. Отсюда следует, что соединения крупного малозарядного катиона (K^+ , Ba^{2+}) с небольшим многозарядным анионом (например, O^{2-}), а также высокой ионностью связи должны обладать основными свойствами; напротив, соединения, например, оксиды небольших многозарядных "катионов" (Si^{4+} , Ti^{4+}) будут проявлять преимущественно кислотные свойства. Кроме того, основность оксидов гораздо выше, чем соответствующих гидроксидов металлов, поскольку заряд иона O^{2-} в 2 раза выше, чем иона OH^- , в то время как их радиусы практически одинаковы (1.26 и 1.23 Å соответственно). Кислотно-основные свойства присущи не только оксидам и гидроксидам, но и другим бинарным (фторидам, хлоридам, сульфидам) и тернарным (нитратам, сульфатам, карбонатам) соединениям. В табл. 1 в качестве примера приведены рассчитанные параметры основностей различных оксидов и фторидов.

Предложенная концепция позволяет прогнозировать возможность протекания кислотно-основных реакций образования сложного соединения как из более простых, так и обменных реакций между двумя соединениями. В первом случае все достаточно ясно: чем выше разность основностей соединений, тем выше вероятность их взаимодействия с образованием более сложного соединения по схеме:



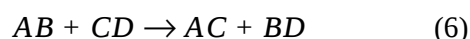
то есть протекание реакции определяется значением $|B_{BC_y} - B_{AC_x}|$: чем оно выше, тем выше прочность сложного соединения.

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения параметра основности некоторых оксидов и фторидов металлов

Соединение	I_{M-X}	B_{M-X}	Соединение	I_{M-X}	B_{M-X}
MgO	0.85	0.395	MgF ₂	0.92	0.253
ZnO	0.79	0.385	CaF ₂	0.95	0.462
Al ₂ O ₃	0.76	0.145	SrF ₂	0.95	0.571
La ₂ O ₃	0.77	0.458	BaF ₂	0.92	0.699
Ce ₂ O ₃	0.77	0.441	AlF ₃	0.90	0.107
Nd ₂ O ₃	0.77	0.422	ScF ₃	0.90	0.210
Eu ₂ O ₃	0.75	0.387	LaF ₃	0.92	0.421
Gd ₂ O ₃	0.77	0.389	CeF ₃	0.92	0.408
Lu ₂ O ₃	0.78	0.338	NdF ₃	0.92	0.388
GeO ₂	0.54	0.038	EuF ₃	0.91	0.360
TiO ₂	0.64	0.119	LuF ₃	0.92	0.314
ZrO ₂	0.76	0.236	ZrF ₄	0.86	0.157
HfO ₂	0.76	0.232	HfF ₄	0.86	0.154

Несколько сложнее ситуация в случае обменных реакций. Здесь, очевидно, выполняется принцип выравнивания основностей, и критерием возможности протекания реакции



должно служить неравенство:

$$|B_{AB} - B_{CD}| > |B_{AC} - B_{BD}|. \quad (7)$$

Из расчетов параметров основности ZrO_2 и HfO_2 (табл. 1) следует, что диоксид циркония обладает несколько более выраженными основными свойствами, чем диоксид гафния. Представлялось интересным спрогнозировать на этой основе и сопоставить способности ZrO_2 и HfO_2 к основно-кислотному взаимодействию.

Сопоставление основности соединений. $\text{M}'\text{O}_2$ — MO_2 (M' —Zr, Hf; M —Ge, Ti). В системе $\text{M}'\text{O}_2$ — GeO_2 первое из соединений играет роль основания, поскольку $B_{\text{M}'\text{O}_2} \gg B_{\text{GeO}_2}$ (табл. 1), то есть реакция должна происходить по схеме:



Поскольку $B_{\text{ZrO}_2} > B_{\text{HfO}_2}$, заранее можно предположить большую вероятность образования именно соединений циркония по сравнению с соединениями гафния. Диоксид циркония образует с GeO_2 два соединения состава ZrGeO_4 и Zr_3GeO_8

[20]. Германаты гафния HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 менее стабильны по сравнению с аналогичными соединениями циркония.

По данным работы [21], диоксиды циркония и гафния при взаимодействии с диоксидом титана образуют подобные между собой соединения состава MTiO_4 , где $\text{M} - \text{Zr, Hf}$. Соединение ZrTiO_4 является инконгруэнтно плавящимся, однако оно образует конгруэнтно плавящийся твердый раствор с областью гомогенности 41–53 % мол. TiO_2 при 1700 °С. Сведения о характере плавления HfTiO_4 отсутствуют; в то же время значительно более широкая область гомогенности (20–53 % мол. TiO_2 при 1700 °С) твердого раствора на его основе свидетельствует, видимо, о меньшей устойчивости данного соединения по сравнению с ZrTiO_4 . Приведенные данные подтверждают вывод о том, что соединения циркония более основны по сравнению с гафнием.

$\text{M}'\text{O}_2\text{—P}_2\text{O}_5$. Еще более убедительное подтверждение большей основности ZrO_2 по сравнению с HfO_2 можно обнаружить при рассмотрении фосфатных систем [22]. Так, в системе $\text{ZrO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ в интервале 900–1500 °С установлено образование пяти соединений: $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$, ZrP_2O_7 , $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, а в низкотемпературной области — также гидратированной формы $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образование в системе $\text{ZrO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ ортофосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ свидетельствует в пользу относительно высокой основности ZrO_2 , поскольку в системе $\text{HfO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ образования аналогичного соединения не установлено. При этом число соединений, обнаруженных в системе $\text{HfO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$, заметно меньше: это HfP_2O_7 , $\text{Hf}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$, а также для низкотемпературной области — $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Все эти факты говорят также о менее выраженных основных свойствах HfO_2 по сравнению с ZrO_2 .

Сопоставление кислотности соединений. $\text{MO—M}'\text{O}_2$ ($\text{M} - \text{Mg, Ca}$). Поскольку $V_{\text{MO}} > V_{\text{M}'\text{O}_2}$, в такого рода системах MO будет играть роль основания, а $\text{M}'\text{O}_2$ — кислоты. В системах $\text{MgO—M}'\text{O}_2$, по данным [21], образуются неустойчивые соединения (что объясняется незначительным различием в основностях оксидов) состава $\text{Mg}_2\text{M}'_5\text{O}_{12}$. В цирконатной системе область устойчивости этого соединения лежит в пределах 1850–2100 °С ($\Delta T = 250$ °С), в то время как в гаф-

натной системе — в пределах 1400–2100 °С ($\Delta T = 700$ °С). Таким образом, судя по значительно более широкой температурной области устойчивости тернарного соединения, HfO_2 проявляет заметно более кислотные свойства, чем ZrO_2 .

В системах $\text{CaO—M}'\text{O}_2$ образуются по два соединения, одно из которых, состава $\text{CaM}'\text{O}_3$, является вполне устойчивым (конгруэнтно плавящимся), а второе, состава $\text{CaM}'_4\text{O}_9$, претерпевает разложение в твердой фазе; при этом температура разложения CaHf_4O_9 (1450 °С) заметно выше по сравнению с таковой для CaZr_4O_9 (1310 °С). Этот факт служит подтверждением большей выраженности кислотных свойств HfO_2 по сравнению с ZrO_2 .

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—M}'\text{O}_2$ ($\text{Ln} - \text{Y, La-Lu}$). В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—M}'\text{O}_2$ образуется по одному соединению состава $\text{Ln}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ пироклорной (кубическая сингония) структуры [23, 24]. По мере уменьшения разности основностей Ln_2O_3 и $\text{M}'\text{O}_2$ способность к образованию соединений данного типа в лантанидном ряду постепенно убывает. Так, если $\text{La}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ являются конгруэнтно плавящимися соединениями, то последующие соединения — инконгруэнтно плавящиеся либо разлагающиеся в твердом состоянии. В системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ соединения такого типа существуют лишь до гадолиния, в то время как в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ — вплоть до диспрозия. Рассчитанные значения энтальпий образования (табл. 2) указывают на заметно более высокую термическую стабильность дигафнатов лантанидов по сравнению с дицирконатами: абсолютные значения $\Delta H_{298,f}^0$ образования тернарных соединений из бинарных примерно в 1.5 раза больше в случае $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ по сравнению с $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Методами ИК-спектроскопии и высокотем-

Т а б л и ц а 2
Энтальпии образования сложных оксидов PЗЭ ($-\Delta H_{298,f}^0$, кДж/моль)

Ln	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	Ln	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
Y	19	—	Eu	12	—
La	88	—	Gd	52	78
Pr	95	141	Dy	—	74
Nd	83	120	Yb	—	65
Sm	72	111			

пературной кондуктометрии [24] установлено, что дигафнаты РЗЭ более стабильны, чем соответствующие дицирконаты, что указывает на меньшую кислотность ZrO_2 по сравнению с HfO_2 .

Кисотно-основные свойства оксидов и гидроксидов циркония и гафния. Значение энтальпии образования для гидроксида циркония из компонентов (ZrO_2 и H_2O) составляет +12 кДж/моль, то есть реакция эндотермична [25]. Близкие по величине данные приведены в статье [26]. Лишь в одной работе [27] представлены термодинамические данные для $Hf(OH)_4$. Рассчитанные из них значения энтальпии реакции гидратации HfO_2 с образованием $Hf(OH)_4$ ($\Delta H_{298,f}^0 = +16$ кДж/моль) указывает на ее эндотермичность и является свидетельством большей основности первого из гидроксидов. При этом последнее из соединений проявляет заметно большую (в 4 раза) растворимость в растворе NaOH по сравнению с $Zr(OH)_4$.

В сочетании со сравнительными данными о кислотно-основных свойствах исходных оксидов ZrO_2 и HfO_2 вывод о меньшей основности и большей кислотности $Hf(OH)_4$ по сравнению с $Zr(OH)_4$ можно считать достаточно убедительным.

В заключение можно отметить, что в этой статье акцентировано внимание только на большую кислотность неорганических соединений гафния по сравнению с цирконием, что не согласуется с положением этих элементов в Периодической системе. Но подобные отклонения от общепризнанных закономерностей характерны также для галлия (его кислота более сильная, чем алюминиевая), германия (германиевая кислота более сильная, чем кремниевая). Причины этих (и подобных) “аномалий” требуют теоретического объяснения. В настоящий момент понятно, что представления о *d*- и *f*-сжатии для таких целей недостаточны.

ВЫВОДЫ. Сопоставлены литературные данные о кислотности (основности) ионов элементов и их соединений в водных растворах и твердофазных реакциях. На основании авторских представлений об основности неорганических соединений сделано заключение о большей основности соединений циркония, чем гафния, что не согласуется с положением этих элементов в Периодической системе. Показано, что диоксид циркония проявляет более основные (менее кислотные) свойства по сравнению с диоксидом гафния, что подтверждается значениями параметра

основности и характером их взаимодействия с другими оксидами металлов и неметаллов. Гидратация диоксидов циркония и гафния с превращением в гидроксиды приводит к нивелированию их кислотно-основных свойств.

РЕЗЮМЕ. Обговорено кислотно-основні властивості неорганічних сполук цирконію і гафнію та їх відповідність положенню в Періодичній системі елементів. На основі запропонованого параметра основності зроблено висновок про більшу основність оксиду й фториду цирконію в порівнянні з аналогічними сполуками гафнію, що є наслідком лантанідного стиску в ряді 4*f*-елементів. Цей висновок підтверджено аналізом відносної міцності складних оксидів цирконію й гафнію, у яких ZrO_2 і HfO_2 відіграють роль як основних (системи $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M = Ge, Ti$)— P_2O_5), так і кислотних (системи $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) оксидів. Відзначено, що відмінності кислотних (основних) властивостей гідроксидів зазначених металів виражені помітно слабкіше, ніж у відповідних оксидів.

SUMMARY. Acid-basic properties of inorganic compounds of zirconium and hafnium and their conformity to position in Periodic system of elements are discussed. On the basis of the offered parameter of basicity the conclusion about greater basicities of zirconium oxide and fluoride in comparison with similar compounds of hafnium is made that is a consequence of lanthanide compression among 4*f*-elements. This conclusion is confirmed by the analysis of relative durability of complex oxides of zirconium and hafnium in which ZrO_2 and HfO_2 play a role as basic (systems $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M = Ge, Ti$)— P_2O_5), and acid (systems $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) oxides. It is noticed that distinctions of acid (basic) properties of hydroxides of the specified metals are expressed much more weakly, than at corresponding oxides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и периодическая таблица / Под ред. К.Сайто. Пер. с японского. -М.: -Мир, 1982.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1988.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. -М.: Химия, 1987.
4. Неорганическая химия в трех томах / Под ред. академика Ю.Д.Третьякова. Физико-химические основы неорганической химии. -М.: Академия, 2004. -Т. 1.
5. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В двух т. Пер. с англ. -М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. -Т. 1, 2.

6. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. -Malibar, FL: Robert E.Krieger Publ., 1986. -Reprint with corrections of the 1976 ed. by Wiley.
7. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. -Минск: Наука и техника, 1978.
8. Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С. // Химия и термодинамика растворов.-Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1977. -Вып. 4. -С. 15—43.
9. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
10. Лилич Л.С. // Химия и термодинамика растворов. -Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1964. -С. 5—33.
11. Лилич Л.С., Мищенко К.П. Сто лет периодического закона химических элементов. -М.: Наука, 1969. -С. 302—313.
12. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы. Донорно-акцепторные реакции в растворах. Учебное пособие. -СПб.: Изд-во СПб-го ун-та, 2010.
13. Антонович В.П., Назаренко В.А. Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Материалы III Всесоюз. совещания. -Л.: Изд-во Ленинград.ун-та, 1983. -С. 3—10.
14. Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Винарова Л.И. и др. Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала. -Одесса: ТЭС, 2001.
15. Pershina V., Trubert D., Le Naone C., Kratz J.V. // Radiochim.Acta. -2002. -90, № 12. -Р. 869—877.
16. Чекарчев А.М. // Координац. химия. -1981. -7, № 6. -С. 819—852.
17. Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин Е.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007.-8, № 3. -С. 441—450.
18. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П. и др. // Оптический журн. -2012. -79, № 7. -С. 75—83.
19. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др. // Электрохимия. -2012. -48, № 10. -С. 1100—1104.
20. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
21. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. -Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / Под ред. Ф.Я.Галахова. -Л.: Наука, 1985.
22. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. -Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Под ред. Ф.Я.Галахова. -Л.: Наука, 1986.
23. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
24. Тетерин Г.А., Воробьев Ю.В., Зинченко В.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 6. -С. 574—577.
25. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
26. Васильев В.П., Лыткин А.И., Чернявская Н.В. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 3. -С. 458—461.
27. Vasil'ev V.H., Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V. // J. Therm. Anal. -1999. -55. -Р. 1003—1009.

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

Поступила 03.03.2015

О.Е.Марцинко, І.Й.Сейфулліна, О.А.Чебаненко, О.Г.Песарогло

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ТАРТРАТОГЕРМАНАТІВ РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ ТИПІВ

Варіюванням вихідних реагентів GeO_2 і GeCl_4 , розчинника, температури, співвідношення Ge : ліганд, другого металу, часу реакції розроблено оптимальні методики синтезу гомо- та гетерометалічних тартратогерманатів різних структурних типів. Встановлено, що основу їх структури складають димерні фрагменти $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ з октаедричним або тригонально-біпірамідальним поліедром та повністю депротонуваним містковим лігандом, які залежно від умов синтезу можуть об'єднуватися в полімерні ланцюжки і сітки містковими гідроксо- або оксогрупами, а також містковим депротонуваним лігандом Tart^{4-} .

ВСТУП. В останні десятиріччя центр досліджень, спрямованих на створення біологічно активних речовин, поступово зміщується в бік їх пошуку серед координаційних сполук біометалів з біологічно активними органічними лігандами. З цієї точки зору перспективним є шлях синтезу нових комплексів на основі біомікроелементу германію та винної кислоти (H_4Tart), яка застосовується в фармакології, медицині та харчовій промисловості.

Особливістю будови молекули винної кислоти $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ є здатність до утворення ахіральних ізомерів — мезо-форм, які не проявляють оптичної активності. У винної кислоти існують три стереоізомери, що відрізняються просторовою будовою: RR (D -винна), SS (L -винна), SR або RS (D,L - або мезо-винна кислота). L -винна кислота є дзеркальним відображенням D -винної, вони практично не відрізняються за фізичними і хімічними властивостями. В структурі H_4Tart за допомогою водневих зв'язків між карбоксильними групами формуються ланцюги з димерів, які об'єднані в шари біфуркатними водневими зв'язками між OH -групами (спиртовими і карбоксильними) [1].

Комплексоутворення винної кислоти з іонами p - і d -металів широко представлені в літературі [2–14]. Завдяки своїй дитопності, тобто розташованим на різних кінцях молекули хелатуючим групам, даний ліганд, крім мономерних комплексів різного складу $\text{Na}_5[\text{B}(\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{K}[\text{Al}(\text{Tart})]$ (pH 4.05); $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HTart})]$ (pH 6.55); $\text{K}_2[\text{Al}(\text{OH})\text{Tart}]$ (pH 10.08) [3], $[\text{GaH}_2\text{Tart}]^+$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{Tart})_2]$, $[\text{Ga}(\text{H}_3\text{Tart})_2]^+$ (pH 1.5–2.5) [4], $[\text{NiTart-}$

$(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [5], утворює велику кількість координаційних ди-, тетра- та полімерів без виникнення просторових перешкод.

Так, тартрат виконує місткову функцію в ди- ($\text{K}_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{D-Tart}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{Fe}_2(\text{D-Tart})(\text{L-Tart})]^{2-}$ [7], $\text{Ni}_2(\text{D-H}_2\text{Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8]) та тетрамерних ($[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_2(\text{L-Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$, $[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$ [9]) молекулах. Встановлено, що полімерний комплекс, що складається з димерних фрагментів $[\text{Cu}_2(\text{Tart})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Phen — фенантролін) проявляє антибактеріальну активність [10], а сполука $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ належить до хіральних координаційних полімерів, інтерес до яких особливо виріс в останні роки завдяки потенційній можливості використання в асиметричному каталізі, а також в якості нелінійних оптичних матеріалів [11, 12]. Методами pH -метрії та месбаурівської спектроскопії доведено утворення полімерних гідроксокомплексів стану (IV) в широкому діапазоні pH : $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4-}$ (pH 2); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{HTart})_2]^{6-}$ (pH 4); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{Tart})_2]^{8-}$ (pH > 6) [13].

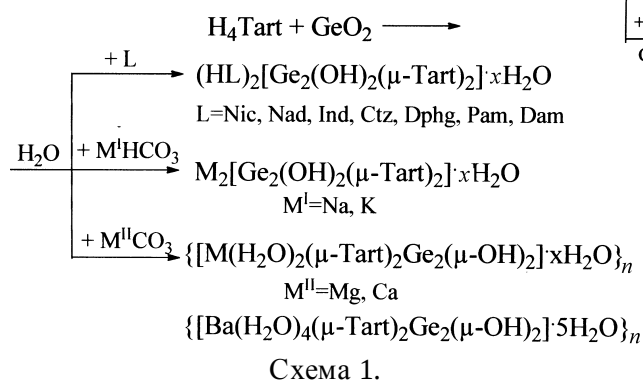
При дослідженні комплексоутворення GeO_2 з винною кислотою застосування надійної індикаторної системи з саліцилфлуороном як конкуруючого ліганду дозволило спектрофотометрично встановити, що в області концентрації H_4Tart $1 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л існує комплекс складу Ge : ліганд = 1:1 [14]. Ряд комплексів германію (IV) виділено в твердому стані [15–18].

Мета даної роботи — дослідити особливості синтезу та встановити вплив різних факторів (pH середовища, температура, мольне співвідношення реагуючих речовин і їх концентрація, роз-

чинник) на формування різних структурних типів гомо- і гетерометалічних тартратогерманатів.

ЭКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У якості вихідних речовин для синтезу використані реактиви фірм Aldrich і Meck (вміст основної речовини 99—99.5 %): GeO_2 , GeCl_4 , Д-винна кислота (H_4Tart), нікотинова кислота (Nic , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$), амід нікотинової кислоти (Nad , $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2$), гідразид ізонікотинової кислоти (Ind , $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3$), цитозин (Ctz , $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3$), N,N-дифенілгуанідин (Dphg , $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$), 2-оксо-1-піролідінлацетамід (пірацетам, Pam , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$), діантипірилметан (Dam , $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$), солі NaHCO_3 , KHCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ацетати лантанідів синтезовано за методикою [19] з відповідних оксидів.

У результаті дослідження взаємодії діоксиду германію з винною кислотою і низкою вказаних вище органічних молекул або солей s-металів у воді в різних умовах (рН середовища, мольне співвідношення реагуючих речовин, температура, час) запропоновано оптимальні методики синтезу відповідних онієвих і різнометалічних сполук (схема 1). На першому етапі готували побічний розчин комплексної тартратогерманатної кислоти: наважку 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 і 1.5 г (0.01 моль) винної кислоти вносили в 250 мл гарячої води, нагрівали до повного розчинення реагентів (рН 2), упарювали на водяній бані до об'єму 50 мл (~2.5 год).



Онієві тартратогерманати синтезовано додаванням до 50 мл робочого розчину 0.01 моль Nic (I), Nad (II), Ind (III), Ctz (IV), Dphg (V), Pam (VI) і Dam (VII). Суміші перемішували до повного розчинення реагентів протягом 5 хв (рН 3) та упарювали до 10 мл. Комплекси I—VI виділено при додаванні до їх розчинів рівного об'єму етанолу. Придатні для рентгеноструктурного аналізу (РСА) білі кристали комплексу VII випадали протягом доби з вихідного розчину. Вихід продуктів складав 70—80 % від теоретичного.

Синтез тартратогерманатів s-металів. У 50 мл робочого розчину (80 °С) поступово вносили наважки 0.01 моль NaHCO_3 (VIII), KHCO_3 (IX) і 0.005 моль MgCO_3 (X), CaCO_3 (XI), BaCO_3 (XII) та перемішували. Потім каламутні розчини (рН 4—5) двічі фільтрували. З розчинів комплексів IX і XII через кілька діб випадали кристали, придатні для РСА. Осади сполук VIII, X, XI виділено після додавання 30—35 мл ацетонітрилу. Вихід — 70 %.

Одержання комплексної кислоти та гетероядерних комплексів з d- та f-металами у водному розчині виявилось неможливим. Як засіб управління напрямом процесу комплексоутворення використано заміну води на органічні розчинники (оцтова кислота, ацетонітрил), а вихідного GeO_2 — на GeCl_4 . Варіюванням умов синтезу, подібно зазначеному для одержання I—XII, знайдено оптимальні методики синтезу сполук:

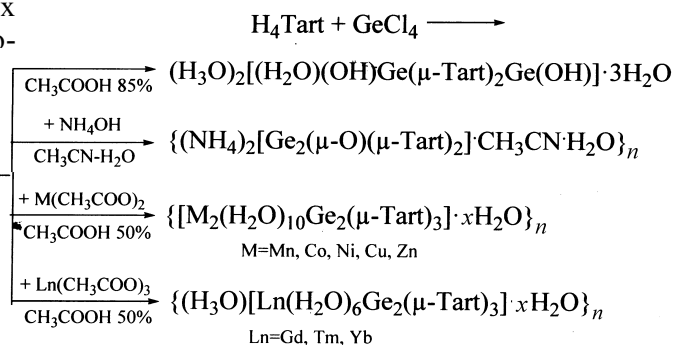


Схема 2.

Синтез комплексної тартратогерманатної кислоти (XIII). У 50 мл 85%-ї оцтової кислоти розчиняли 0.01 моль H_4Tart . До отриманого розчину додавали GeCl_4 в мольному співвідношенні $\text{GeCl}_4 : \text{H}_4\text{Tart} = 1:1$ і нагрівали на водяній бані при 50 °С протягом 10 хв. Отриманий прозорий розчин витримували протягом 5 діб до утворення осаду, який відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали холодною оцтовою кислотою і сушили до постійної маси. Вихід продукту 55 %. З отриманого розчину був вирощений монокристал, придатний для РСА.

Синтез амоній тартратогерманату (XIV). У

50 мл 50 %-го ацетонітрилу розчиняли наважку 0.01 моль винної кислоти, додавали 0.01 моль GeCl_4 і доводили рН розчину амоній гідроксидом до $\approx 2-3$. Отриманий розчин нагрівали 5 хв при температурі 40°C . Через 2 доби з розчину випадав осад XIV (вихід 55 %), що містив придатні для РСА монокристали.

Гетерометалічні тартратогерманати синтезували в декілька етапів. Спочатку був приготований 0.3 М розчин винної кислоти в оцтовій кислоті (40°C , 25 мл), до якого додавали GeCl_4 у мольному співвідношенні $\text{GeCl}_4 : \text{H}_4\text{Tart} = 2:3$, охолоджували до кімнатної температури і вливали рівний об'єм насичених водних розчинів ацетатів Mn^{2+} (XV), Co^{2+} (XVI), Ni^{2+} (XVII), Cu^{2+} (XVIII), Zn^{2+} (XIX), Gd^{3+} (XX), Tm^{3+} (XXI), Yb^{3+} (XXII) у мольних співвідношеннях $\text{M}(\text{Ln}) : \text{Ge} = 1:1$. Кристалічні осаді XV–XXII випадали з розчинів при додаванні 15 мл ацетонітрилу (вихід продуктів 50–60 % від теоретичного). Монокристали XVIII, XX–XXII вирощували методом повільної дифузії парів ацетонітрилу в розчин комплексу.

Інформація щодо складу, будови поліедрів комплексоутворювачів та способу координації лігандів, а також повна фізико-хімічна характеристика одержаних сполук отримана методами атомно-емісійної (Optima 2000 DV, Perkin–Elmer) та ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Frontier FT-IR, Perkin–Elmer), вимірюванням магнітної сприйнятливості і молярної електропровідності (кондуктометр Експерт-002), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ, спектрофотометр Lambda 9, Perkin–Elmer), термогравіметрії (дериватограф Q-1500D), рентгенофазового (РФА, дифрактометр Дрон з CuK_α -випромінюванням і Ni -фільтром) та рентгеноструктурного (РСА, дифрактометр Bruker SMART APEX II, MoK_α , λ 0.71073 Å, графітовий монохроматор, ψ -сканування) аналізів.

При взаємодії діоксиду германію з винною кислотою і органічними молекулами (гідрогенкарбонатами лужних металів) у воді отримано ряд аніонних комплексів $(\text{HL})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{L} = \text{Nic}$ (I), Nad (II), Ind (III), Ctz (IV), Dphg (V), Pam (VI), Dam (VII) та $\text{M}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Na}$ (VIII), K (IX), що містять біядерні димеризовані аніони (рис. 1). В аніоні два атоми германію зв'язані з двома карбоксильними і двома гідроксильними атомами кисню двох кристалографічно незалежних аніонів Tart^{4-} , які

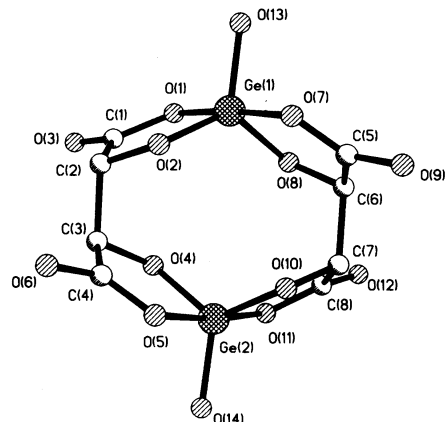


Рис. 1. Будова комплексного аніона $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]^{2-}$ у структурах I–IX.

виконують місткову функцію. Координація Ge доповнюється до тригонально-біпірамідальної атомом кисню гідроксоліганду, в якості комплексоутворювача виступає гідролізована форма GeOH^{3+} . Відбувається замикання чотирьох практично плоских п'ятичленних металоциклів. Термоліз I–IX протікає однотипно, його особливістю є наявність стадії деакватації в інтервалі температур $190-290^\circ\text{C}$ ($\downarrow$), яка з'являється в результаті внутрішньосферної нейтралізації протона органічного катіона гідроксогрупою гідролізованої форми германію GeOH^{3+} .

При аналізі ІЧ-спектрів сполук I–IX виявлено, що в них зникає смуга валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1738 \text{ cm}^{-1}$ винної кислоти і з'являються нові — $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 710, 660, 600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Ge}-\text{OH}) \sim 860 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають за зв'язки в димерному аніоні [20, 21]. В комплексах I–III протонується гетероциклічний атом нітрогену, незалежно від наявності в їх молекулах функціональних груп COOH , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{-NH-NH}_2$, на що вказує підвищення частоти валентних коливань $\nu(\text{CN})$ гетероциклічного кільця в ІЧ-спектрах і збереження смуг, відповідальних за $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1707 \text{ cm}^{-1}$ (Nic) і $\delta(\text{NH}_2^+) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ (Nad і Ind), порівняно з вихідними органічними молекулами. На відміну від ІЧ-спектру Ctz , у спектрі комплексу IV з'являється нова смуга при 1618 cm^{-1} , характерна для групи NH^+ . Дані про те, що цитозин при $\text{pH} \sim 3.5-4$ існує в протонованій по нітрогену гетероциклу формі [22], дозволяє припустити її реалізацію і в онієвій сполуці IV. Протонування в катіоні HDam^+ (за ре-

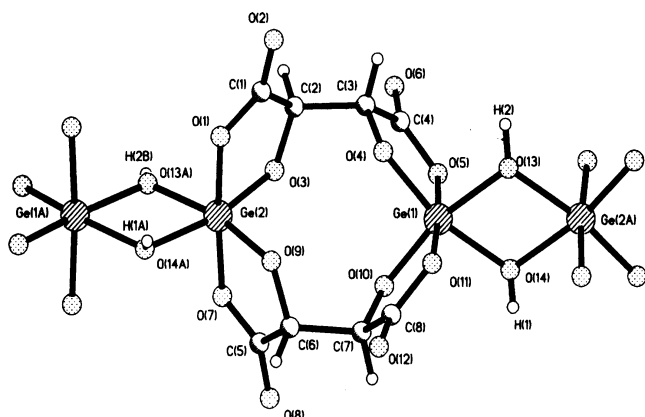


Рис. 2. Структура полімерного аніона $\{[Ge_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}\}_n$ у сполуці XII.

зультатами PCA) проходить по атому оксигену однієї з карбонільних груп, у результаті чого утворюється внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.

В аналогічних умовах з катіоном барію отримано гетерометалічний координаційний полімер $\{[Ba(H_2O)_4(\mu\text{-Tart})_2Ge_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5H_2O\}_n$ (XII), в аніоні якого (рис. 2) димерні фрагменти об'єднані в ланцюжок двома гідроксильними містками (форма комплексоутворювача $Ge(OH)_2^{2+}$, координаційний поліедр $Ge(IV)$ — октаедр). Між полімерними ланцюжками комплексних аніонів знаходяться стопки катіонів барію і молекули кристалізаційної води. Поліедр катіона Ba^{2+} — викривлена квадратна антипризма (координаційне число 8).

З іонами Mg^{2+} та Ca^{2+} виділено комплекси X, XI з таким же мольним співвідношенням $M : Ge : \text{ліганд} = 1:2:2$, що і в XII. Термоліз X—XII проходить ступінчасто і супроводжується для кожного з різним числом ендотермічних ефектів. Для XII спостерігається відповідність даних термогравіметрії і PCA про кількість молекул кристалізаційної води ($5H_2O$), яка видаляється при більш низькій температурі, і координованої ($4H_2O$). Ідентичність полімерної будови аніонів у сполуках X—XII (схема 1) підтверджується наявністю в їх ІЧ-спектрах смуг $\nu_{as}(\text{COO}) \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_s(\text{CO-O}) \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ge-O}) \sim 686, 637, 600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Ge-OH}) \sim 855 \text{ cm}^{-1}$, а також смуги деформаційних коли-

вань місткової OH-групи при 1010 cm^{-1} .

При зміні вихідного реагенту (GeO_2 на $GeCl_4$) та розчинника (85 %-ва оцтова кислота замість води) методом самозбірки виділено тартратогерманатну кислоту в вигляді комплексу $(H_3O)_2[(H_2O)(OH)Ge(\mu\text{-Tart})_2Ge(OH)] \cdot 3H_2O$ (XIII). Сполука XIII в органічних розчинниках є неелектролітом, а у воді, скоріш за все, руйнується ($\lambda = 620 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$). При загальній подібності димерної будови аніона $[(H_2O)(OH)Ge(\mu\text{-Tart})_2Ge(OH)]^{2-}$ зі структурою раніше розглянутого в онієвих сполуках (рис. 1), в ньому вперше зафіксовано присутність в одній молекулі двох атомів германію з різними поліедрами — тригонально-біпірамідальним і октаедричним, формування якого відбувається за рахунок додаткової координації молекули води. Така структура комплексу корелює з результатами ІЧ-спектроскопії і термогравіметрії. Термодеструкція XIII відбувається ступінчасто: перший ендоефект пов'язаний з елімінацією в газову фазу двох іонів оксонію, другий — чотирьох кристалізаційних молекул води, третій — трьох молекул води. Вище 290°C відбувається термодеструкція комплексу і утворення кінцевого продукту — діоксиду германію.

У середовищі ацетонітрил—вода (1:1) у результаті спонтанної самозбірки при pH 2–3 утворюється комплекс $(NH_4)_{2n}[Ge_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n$ (XIV) з полімерним аніоном, в якому димери $[Ge_2(\mu\text{-Tart})_2]$ об'єднані оксо-містком (рис. 3). В аніоні два атоми германію зв'язані двома тетрадентатними *bic*(хелатно)містковими лігандами $Tart^{4-}$ через два карбоксилатні і два спиртові атоми оксигену. Координаційний поліедр атомів Ge — тригональна біпіраміда. В формуванні системи водневих зв'язків приймають участь атоми гідрогену катіонів амонію і молекул води, а також донорні атоми оксигену лігандів і води. В ІЧ-спектрі XIV присутня широка смуга валентних коливань (OH) кристалізаційних молекул

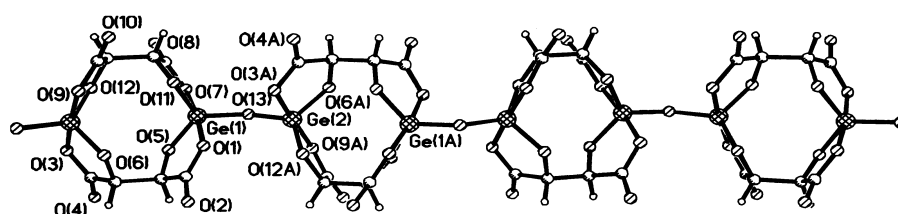


Рис. 3. Будова полімерного ланцюга $[Ge_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]^{2n-}$ у структурі XIV.

води в області 3500–3422 cm^{-1} . Наявність у спектрі смуг поглинання $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1677 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1341$, $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1063$, $\nu(\text{Ge}-\text{O}) = 691, 680 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про депротонування карбоксильних і гідроксильних груп ліганду та їх зв'язування з германієм. Спостерігаються і смуги з частотою 845 і 491 cm^{-1} , характерні для валентних коливань місткової групи $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [20], $\nu_3 = 3125$, $\nu_4 = 1401 \text{ cm}^{-1}$ — тетраедричного іона NH_4^+ [21].

При збільшенні кількості ліганду (співвідношення $\text{Ge} : \text{тартрат} = 2:3$) і синтезі у 50 %-й оцтовій кислоті отримано комплекси $\{[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ (XV), $x = 1$; Co (XVI), $x = 3$; Ni (XVII), $x = 2$, Cu (XVIII), $x = 3$; Zn (XIX), $x = 2$).

У результаті РСА сполуки XVIII встановлено, що основу її структури складають комплексні аніони $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ (рис. 4), в яких димери $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ зв'язуються в полімерний ланцюг не оксо-містком, як в XIV, а третім тетраедричним *bis*-(хелатно)містковим лігандом Tart^{4-} . Кожний атом Ge координований трьома карбоксильними і трьома спиртовими атомами оксигену трьох лігандів. Поліедр $\text{Ge}(1)$ і $\text{Ge}(2)$ однаковий — октаедр (рис. 4). Фрагменти $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5$ входять у структуру ланцюгу за рахунок зв'язку 3d-металу з оксигеном карбоксилатної групи ліганду, координованої до германію. Спільна дія водневих зв'язків $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ об'єднує ланцюги і кристалізаційні молекули води в каркас.

Будову XV–XVII і XIX визначено шляхом порівняння результатів ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного дослідження з даними, отриманими для комплексу XVIII. В ІЧ-спектрах XV–XIX присутні смуги (ОН) кристалізаційних молекул води, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\nu(\text{M}-\text{O})$, які свідчать про депротонування карбоксильних, гідроксильних груп ліганду, а також їх зв'язок з германієм й іншим металом. Термоліз сполук XV–XIX є однотипним: в інтервалі 60–300 $^{\circ}\text{C}$ спостерігаються три ендоефекти, при яких відбувається елімінація в газову фазу молекул кристалізаційної і координованої води; далі — чотири екзоефекти, що супроводжуються окисною термодеструкцією комплексів і утворенням кінцевих продуктів — метагерманатів відповідних металів.

Структурними одиницями кристалів ізоструктурних комплексів $\{(\text{H}_3\text{O})[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]\}$

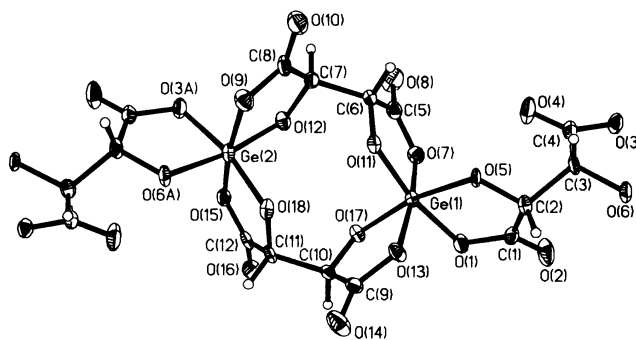


Рис. 4. Фрагмент аніона $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ у тартратогерманатах XV–XXII.

$x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ (XX), $x = 3.5$; Tm (XXI), $x = 3$; Yb (XXII), $x = 3$) є аналогічні знайденому у сполуці XVIII полімерні ланцюжки $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ (рис. 4), які фрагментом $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ об'єднуються в паралельні шари. Координаційне число атомів лантанідів 8 реалізується за рахунок шести координованих молекул води і двох атомів оксигену карбоксилатних груп ліганду, зв'язаних з германієм. У зовнішній сфері комплексів присутні іони оксонію.

Отже, в тартратогерманатах XV–XXII однакові полімерні ланцюжки $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ з 3d-металами утворюють нейтральні координаційні полімери лінійної будови типу “сходи”, а з 4f-елементами — розгалужені полімери типу “сітка”.

Таким чином, на підставі отриманих даних щодо різноманітності структур комплексів германію (IV) з D-винною кислотою зроблено висновки, що їх тип змінюється в залежності від цілого ряду факторів: вихідної речовини (GeO_2 , GeCl_4) розчинника (вода, 85 % або 50 %-ва оцтова кислота, суміш ацетонітрил—вода), природи зовнішньосферних катіонів (органічна сполука в протонованій формі, іони s-, d-, f-металів), від методики синтезу.

Всі одержані комплекси містять тартратогерманатні аніони: димерні $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (з екзо-лігандами і лужними металами), $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ (у комплексній кислоті) і полімерні $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (з катіоном амонію), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (з Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (з d- і f-металами), основу яких складає димерний фрагмент $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$ з октаедричним або тригонально-біпірамідальним поліедром та повністю депротонованим містковим лігандом. З однозарядними катіонами утворю-

ються сполуки типу солей з тартратогерманатними аніонами, а з двох- та тривалентними s-, d-, f-металами — гетерометалічні комплекси.

Автори висловлюють подяку В.С.Сергієнку, А.Б.Ілюхіну, Л.Х.Міначьовій та А.В.Чуракову за виконання рентгеноструктурного аналізу та участь в обговоренні його результатів.

РЕЗЮМЕ. Варьированием исходных реагентов GeO_2 и GeCl_4 , растворителя, температуры, соотношения Ge: лиганд, второго металла, времени реакции разработаны оптимальные методики синтеза гомо- и гетерометаллических тартратогерманатов разных структурных типов. Установлено, что основу их структуры составляют димерные фрагменты $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ с октаэдрическим либо тригонально-бипирамидальным полиэдром и полностью депротонированным лигандом, которые в зависимости от условий синтеза могут объединяться в полимерные цепочки и сетки мостиковыми гидроксо- или оксогруппами, а также мостиковым депротонированным лигандом Tart^{4-} .

SUMMARY. Optimal methods of synthesis homo- and heterometallic tartratogermanates different structural types have been developed by varying initial reagents: GeO_2 and GeCl_4 , solvent, temperature, ratio of Ge: ligand: second metal, reaction time. It was found that the basis of their structure constitute dimer fragments $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ with octahedral or trigonal-bipyramidal polyhedron completely deprotonated ligand, which depending on the synthesis conditions can be combined in the polymer chains and nets by bridging hydroxo- or oxogroups, and also by bridge deprotonated ligand Tart^{4-} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Luner P.E., Patel A.D., Swenson D.C. // Acta Crystallogr. Section C. -2002. -**C58**, № 6. -P. o333—o335.
2. Zviedre I.I., Belskii V.K., Svarc E.M. // Latvijas Kimijas Zurn. -2001. -1. -P. 23—33.
3. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Игнатьева Л.Н.

и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 12. -С. 2050—2058.

4. Иванова В.Ю., Чавела В.В., Сальников Ю.И. // Структура и динамика молекулярных систем. -2003. -**10**, № 3 -С. 134—136.
5. Заяц В.Я., Мосин В.В., Козлов Г.А., Шевченко Ю.И. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 3. -С. 287—291.
6. Dengel A.C., Griffith W.P., Powell R.D. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1986. -7. -P. 555—556.
7. Wang L., Zhang Ch., Wu F. // J. Coord. Chem. -2006. -**59**, № 7. -P. 803—813.
8. Bostelaar L.J., De Graaff R.G., Hulsbergen F.B. et al. // Inorg. Chem. -1984. -**23**, № 15. -P. 2294—2297.
9. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Семенов В.Э. и др. // Координац. химия. -2003. -**29**, № 6. -С. 448—453.
10. Fend L.-X., Tang D.-X. // Amer. Chem. Soc. -2007. -**111**, № 15. -P. 5750—5755.
11. Jian F., Zhao P., Wang Q. // J. Coord. Chem. -2005. -**58**, № 13. -P. 1133—1138.
12. Meng X., Shi J.-C., Tong Q. // Ibid. -2008. -**61**, № 22. -P. 3549—3555.
13. Запольный А.Е., Храмов А.С., Глебов А.Н. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 8. -С. 835—839.
14. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 10. -С. 2766—2771.
15. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2008. -**53**, № 11. -С. 1814—1822.
16. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 1. -С. 29—34.
17. Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б. и др. // Координац. химия. -2013. -**39**, № 11. -С. 643—649.
18. Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б., Марцинко Е.Э. и др. // Журн. неорган. химии. -2014. -**59**, № 4. -С. 452—456.
19. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. -М.: Высш. шк., 1976.
20. Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
21. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.
22. Perrotta A.T., Wadkins T.S., Beer M.D. // RNA Society. -2006. -**12**. -P. 1282—1291.

Одеський національний університет
ім. І.І.Мечникова

Надійшла 20.02.2015

А.В.Никифорова, В.М.Левчик, М.Ф.Зуй

СОЧЕТАНИЕ ЖИДКОСТНОГО МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАБЕНОВ В ФОРМЕ АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

Разработан простой и надежный метод микроэкстракционного концентрирования ацетилпроизводных метил-, этил- и пропилпарабенов из водных растворов с последующим газохроматографическим определением. Коэффициенты концентрирования и степени извлечения находились в пределах 260—270 и 96—100 % соответственно. Пределы обнаружения составляли 0.016 для метилпарабена, 0.015 — для этилпарабена, 0.013 мг/л — для пропилпарабена. Воспроизводимость методики подтверждена значениями относительного стандартного отклонения, что не превышало 7.8 %.

ВВЕДЕНИЕ. Парабены, алкиловые эфиры пара-гидроксibenзойной кислоты, широко используются во всем мире в качестве консервантов фармацевтических препаратов и косметических продуктов благодаря широкому спектру антимикробной активности; безопасности малых концентраций; стабильности в большом диапазоне pH; достаточно высокой растворимости в воде, термической устойчивости до 250 °C [1, 2]. Наиболее распространенными являются метил-, этил- и пропилпарабены, концентрация которых в различной продукции не превышает 0.4 %, если присутствует один парабен, или 0.8 % при содержании двух и более парабенов.

В течение многих десятилетий парабены считались безопасными веществами и не вызывали никаких сомнений у специалистов при применении их в различных продуктах. В последние годы появилась информация об эндокринной токсичности парабенов. Установлено, что данные соединения обладают низкой эстрогенной активностью и могут инициировать гормональные изменения в организмах, вызывать рост опухолей и негативно влиять на репродуктивную систему [3]. Известно, что наиболее токсичными являются парабены с более длинной цепью алкильного заместителя, а именно пропил-, бутил- и бензилпарабены, менее токсичны метил- и этилпарабены. Необходимость контроля содержания парабенов в различной продукции, а также в биологических и экологических пробах не вызывает сомнения, поэтому актуальным является усовершенствование существующих и разработка новых, экспрессных, простых и надежных методов их

выделения, концентрирования и определения.

Традиционным методом определения парабенов в фармацевтических препаратах и косметических продуктах является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором, имеющая чувствительность 5—10 мг/л [4], которая позволяет определять содержание данных компонентов в фармацевтических и косметических продуктах. Однако в присутствии примесей парабенов в промышленных образцах, а также в биологических и экологических пробах данные соединения могут находиться в микро- и нанограммовых концентрациях. Для выделения и концентрирования таких количеств парабенов широко применяют современный метод пробоподготовки микроэкстракцию. Из литературы известны методы выделения и концентрирования парабенов, которые основаны на капельной жидкостной микроэкстракции и последующем силилировании веществ [5], дисперсионной микроэкстракции (ДМЭ) парабенов без [6] и с применением дериватизации уксусным ангидридом [7] с последующим хроматографическим определением. Несмотря на преимущества разработанных методик: простоту, экспрессность, использование малых количеств токсичных органических растворителей, широкий диапазон определяемых концентраций, к их недостаткам можно отнести невысокую устойчивость системы при применении капельной МЭ, низкий предел обнаружения по Зс-критерию метилпарабена при ДМЭ. Предложенная авторами [7] методика ДМЭ ацетилпроизводных парабенов неэффективна при

анализе растворов с повышенным содержанием неорганических солей (ионная сила раствора ≥ 0.5), хотя такие образцы распространены среди фармацевтических, биологических и экологических проб.

Цель работы — разработка высокоэффективной методики дисперсионного микроэкстракционного концентрирования метил-, этил- и пропилпарабенов совместно с их ацилированием уксусным ангидридом в присутствии невысокого и повышенного солевого фона (ионная сила ≥ 0.5) для выделения микроколичеств данных соединений из водного раствора и сочетание этой методики с их газохроматографическим определением.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ. Использовали метил-, этил- и пропилпарабены квалификации фарм., а также органические растворители: толуол, этилацетат, ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол, хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан, 1,1,1-трихлорэтан х.ч. Требуемые значения pH водного раствора создавали 0.1 и 1.0 моль/л растворами HCl и KOH, K₂CO₃, а также ацетатными буферными растворами с pH 3–6. Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра “pH-150 ми” со стеклянным электродом.

Анализ проб проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N. Параметры газохроматографического анализа следующие: капиллярная колонка HP-5 (30 м×0.32 мм×0.25 мкм). Скорость потока газа-носителя (He) 2.5 см³/мин; температура печи 130 °C (2 мин), 130–230 °C (10 °C/мин), 230 °C (2 мин); температура испарителя — 300 °C, режим без деления потока (Splitless). Детектор пламенно-ионизационный, температура — 300 °C. Применяли гелий газообразный (сжатый), чистоты 99.9995 %; водород газообразный технический, марки А, чистоты 99.99 %; компрессор воздуха ОМА OL 2/25 (Италия).

Исходные растворы парабенов с концентрацией 1.0 г/дм³ готовили растворением 10.0 мг навески каждого парабена в 10 см³ метанола и сохраняли в холодильнике. Рабочие растворы смеси парабенов с концентрацией каждого парабена 100 мг/дм³ получали разбавлением исходных метанолом и оставляли в холодильнике; растворы смеси парабенов меньшей концентрации — разбавлением предыдущих растворов дистиллированной водой в день проведения исследований.

Ацилирование и дисперсионную микроэк-

стракцию парабенов проводили следующим образом. В вials объемом 10 см³ вносили смесь парабенов определенной концентрации, дистиллированную воду (4.0–5.5 мл), 1 мл 25 %-го раствора хлорида натрия, 1.5 мл 0.1 моль/л раствора K₂CO₃, 10 мкл уксусного ангидрида, раствор перемешивали, добавляли смесь хлороформа с ацетонитрилом (85:400 мкл) и снова перемешивали. После чего проводили центрифугирование в течение 3 мин. Из образовавшейся капли экстракта отбирали 1.0 мкл с помощью микрошприца и инжесктировали в газовый хроматограф.

Для анализа природных вод исходные пробы фильтровали через нейлоновый фильтр Millipore (0.45 мкм). Аликвотную часть фильтрата 8.0 мл помещали в вial объемом 10 мл, добавляли 0.25 г NaCl, 0.20 г K₂CO₃, 10 мкл уксусного ангидрида, перемешивали, добавляли смесь хлороформа с ацетонитрилом (85:400 мкл) и снова перемешивали, после чего центрифугировали в течение 3 мин. Из образовавшейся капли экстракта отбирали 1.0 мкл с помощью микрошприца и инжесктировали в газовый хроматограф. Содержание парабенов в образце определяли по градуировочным графикам для метил-, этил- и пропилпарабенов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для разделения и концентрирования парабенов из водных растворов была применена дисперсионная микроэкстракция. ДМЭ основана на введении смеси двух органических растворителей разной природы в водный раствор анализируемых веществ [8]. Один растворитель является неполярным или слабополярным, он не смешивается с водой, второй — полярным, хорошо растворяющимся как в воде, так и в неполярном растворителе. Первый принято называть экстракционным, второй — диспергирующим или диспергатором. В результате добавления данной смеси растворителей к водному раствору образуется устойчивая мелкодисперсная эмульсия. Полное извлечение веществ в органический слой происходит в течение секунд или максимум нескольких минут вследствие большой площади контакта поверхности между тысячами микрокапелек растворителя и водным раствором. После экстракции раствор центрифугируют для быстрого разделения двух фаз. Чаще всего в качестве экстракционных используют растворители, удельная плотность которых больше 1 г/см³. Тогда капля экстракта собира-

ется внизу виалы и из нее легко отобрать аликвотную часть для инъектирования в хроматограф.

Улучшение хроматографических характеристик парабонов достигали ацилированием с помощью уксусного ангидрида. Ацилирование и дисперсионную микроэкстракцию осуществляли в одном растворе последовательно: вначале проводили реакцию образования ацилпроизводных, которые выделяли в органическую фазу микроэкстракцией. Выбор оптимальных условий ацилирования парабонов начинали с подбора мольных соотношений парабен—уксусный ангидрид и pH среды. Из литературы известно, что реакции ацилирования обычно проводят в щелочной среде в неводных растворителях [9], в нашем исследовании — в водном растворе при добавлении большого избытка ацилирующего агента. Влияние pH водного раствора изучали в интервале от 3.6 до 12.0. Данные рис. 1 показывают, что образование ацилпроизводных парабонов является наиболее полным в интервале pH 8.5–9.3. В ки-

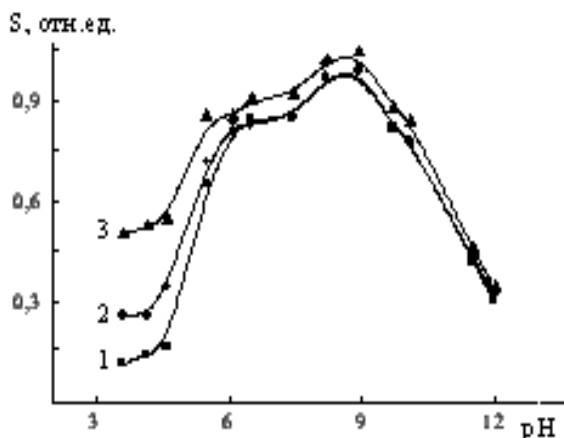


Рис. 1. Влияние pH водного раствора на площади пиков ацилпроизводных метил- (1), этил- (2), пропил- (3) парабонов. $C(\text{МП,ЭП,ПП}) = 1.0 \text{ мг/л}$; $V_{\text{водн}} = 8 \text{ мл}$; $V_{\text{уксусн.ангидр.}} = 10 \text{ мкл}$; $V_{\text{ацетонитрила}} = 300$; $V_{\text{хлороформа}} = 100 \text{ мкл}$; здесь и на рис. 2, 3 $C(\text{NaCl}) = 31 \text{ мг/мл}$.

слых, нейтральных и сильнощелочных средах площади хроматографических пиков ацилпарабонов уменьшаются, что может быть обусловлено гидролизом сложных эфиров пара-гидроксибензойной кислоты. Для дальнейших исследований был выбран интервал pH 8.5–9.3.

Изучено влияние содержания уксусного ангидрида на полноту выхода ацилированных веществ. Установлено, что для полного (100 %-го)

ацилирования парабонов (пики исходных парабонов на хроматограмме отсутствовали) достаточно 70–80-кратного мольного избытка уксусного ангидрида. В дальнейшем использовали 100-кратный мольный избыток уксусного ангидрида.

При оптимизации дисперсионной микроэкстракции парабонов исследовали различные экстракционные и диспергирующие растворители. Известно [8], что экстракционный растворитель должен быть малолетучим, слабо растворимым в воде и хорошо экстрагировать целевые компоненты. Растворители выбирали из органических жидкостей с плотностью больше, чем вода: тетрахлорметан, хлороформ, метиленхлорид, 1,1,1-трихлорэтан, а также толуол, который является лучшим в капиллярной микроэкстракции. В качестве диспергирующего растворителя использовали ацетонитрил.

Поскольку растворимость метиленхлорида и хлороформа в воде достаточно высока (17.5 и 8.09 г/л соответственно [10]), подбирали такие количества экстракционного растворителя, чтобы объем полученного экстракта был относительно постоянным и составлял $70 \pm 5 \text{ мкл}$. Как показано на рис. 2, а, наиболее эффективными оказались хлороформ и метиленхлорид, 1,1,1-трихлорэтан извлекал парабоны менее полно, четыреххлористый углерод и толуол проявили еще меньшую экстракционную способность. Поскольку для образования 70 мкл капли экстракта необходимо добавить меньшее количество хлороформа, чем метиленхлорида, для дальнейшего исследования был выбран хлороформ.

Диспергирующий растворитель должен хорошо смешиваться и с водой, и с экстракционным растворителем, а также способствовать формированию устойчивой мелкодисперсной эмульсии [8]. В качестве диспергатора были исследованы следующие растворители: метанол, ацетон, ацетонитрил, этанол, изопропанол, тетрагидрофуран. По результатам (рис. 2, б) сделан вывод о высокой диспергирующей способности ацетонитрила, метанола и этанола, что объясняется их хорошей диэлектрической проницаемостью и значительными дипольными моментами [10]. Для микроэкстракции парабонов можно использовать любой из данных растворителей, нами выбран ацетонитрил, поскольку его параметры полярности самые высокие [10].

Большое значение для ДМЭ имеют объемы

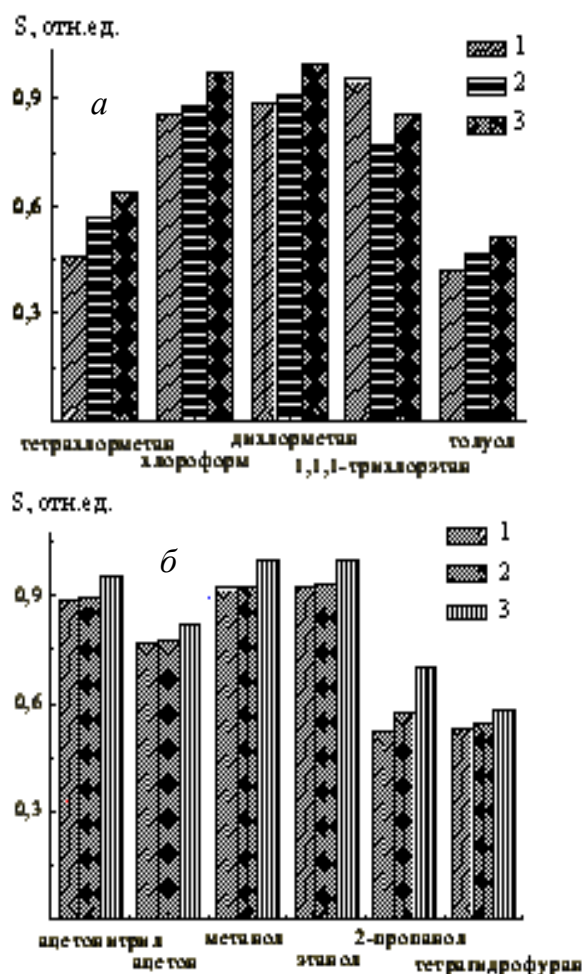


Рис. 2. Влияние экстракционного (*а*) и диспергирующего (*б*) растворителей на площади пиков ацетилпроизводных метил- (1), этил- (2), пропил- (3) парабен. $V_{\text{ацетонитрила}}=300$ (*а*), $V_{\text{хлороформа}}=100$ мкл (*б*). Здесь и на рис. 3, 4 $C(\text{МП,ЭП,ПП})=1.0$ мг/л; $V_{\text{водн}}=8$ мл; $V_{\text{уксусн.ангидр.}}=10$ мкл.

экстракционного и диспергирующего растворителей. В работе [8] отмечается, что объем экстракционного растворителя должен быть минимальным, при котором можно отобрать пробу и получить воспроизводимые результаты. Из рис. 3, *а* видно, что наибольшие площади пиков ацилированных парабен получены при минимальном объеме добавленного хлороформа — 70 мкл. Нами показано, что объем капли экстракта существенно меньше по сравнению с количеством добавленного хлороформа, что обусловлено частичной растворимостью хлороформа в воде [10]. Так, при добавлении смеси 85 мкл хлороформа и

300 мкл ацетонитрила к 8 мл воды объем образующейся капли хлороформа после центрифугирования составляет 25—30 мкл. В последующих экспериментах объем хлороформа равнялся 85 мкл, а уменьшение его количества приводило к снижению воспроизводимости результатов ($S_r > 10\%$).

Количество диспергатора, при котором достигается наименьшее разбавление водного раствора и образуется однородная мелкодисперсная эмульсия, также должно быть минимальным. Как

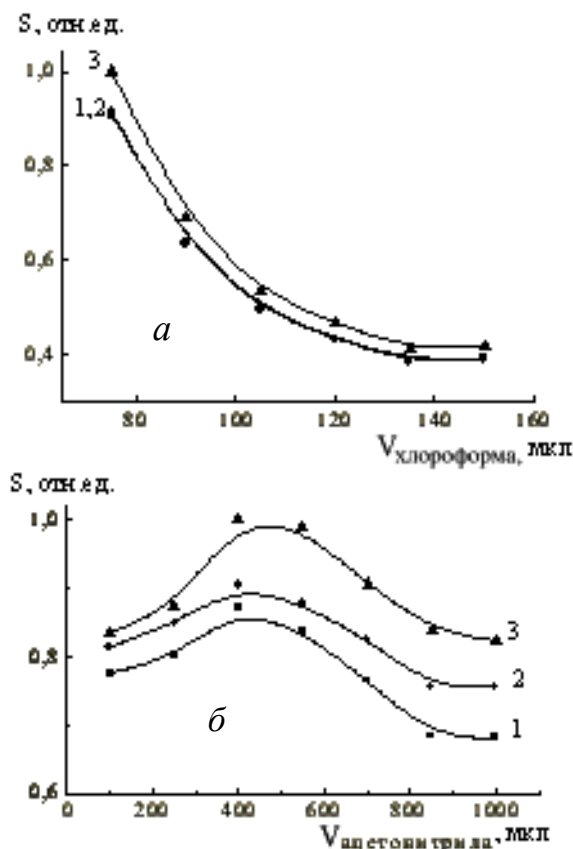


Рис. 3. Влияние объема хлороформа (*а*) и ацетонитрила (*б*) на площади пиков ацетилпроизводных метил- (1), этил- (2), пропил- (3) парабен. $V_{\text{ацетонитрила}}=300$ (*а*); $V_{\text{хлороформа}}=85$ мкл (*б*).

показано на рис. 3, *б*, наиболее полно производные парабен извлекаются при 400—500 мкл ацетонитрила. При уменьшении его количества площади пиков ацилпарабен немного понижаются, что, вероятно, обусловлено недостаточным диспергирующим действием растворителя. Менее эффективное извлечение производных парабен при добавлении 500 мкл и более ацетонитрила, во-

зможно, связано с большим разбавлением раствора и ухудшением экстракции веществ. Кроме того, при добавлении значительных количеств (более 700 мкл) диспергатора могут образовываться крупные капли экстракта, которые делятся на несколько, что приводит к невоспроизводимым результатам.

Добавки сильных электролитов, например, NaCl, неоднозначно влияют на извлечение органических соединений из водной в органическую фазу [8]. С одной стороны, они могут повышать полноту выделения соединений вследствие солевого эффекта, а с другой — солевые добавки приводят к образованию в водном растворе больших гидратированных ионов соли, что может вызывать уменьшение коэффициентов диффузии и скорости диффузии больших малополярных органических молекул из-за пространственных затруднений и, соответственно, приводит к уменьшению полноты извлечения соединений.

Данные рис. 4 указывают на негативное влияние добавок NaCl на дисперсионную микроэкстракцию ацилпарабенов, что объясняется уменьшением скорости диффузии соединений из водной в органическую фазу при увеличении количества гидратированных ионов натрия и хлора. В дальнейшем исследовании содержание NaCl в

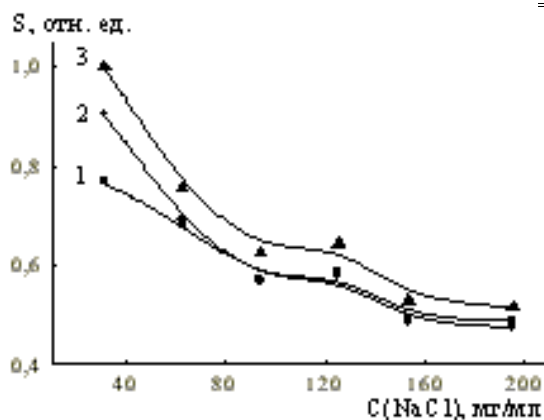


Рис. 4. Влияние концентрации NaCl на площади пиков ацилпроизводных метил- (1), этил- (2), пропил- (3) парабенов. $V_{\text{хлороформа}} = 85$, $V_{\text{ацетонитрила}} = 400$ мкл.

Т а б л и ц а 1

Некоторые количественные характеристики дисперсионной микроэкстракции и ГХ/ПИД-определения ацетилпарабенов

Соединение	Предел обнаружения *	Предел количественного определения **	K	R, %
	мг/л			
Ацетилметилпарабен	0.016	0.054	262	96
Ацетилэтилпарабен	0.015	0.050	257	100
Ацетилпропилпарабен	0.013	0.042	272	100

* По 3s-критерию, ** по 10s-критерию; K — коэффициент концентрирования; R — степень извлечения.

Т а б л и ц а 2

Результаты ГХ/ПИД-анализа природных вод на содержание парабенов после ДМЭ-концентрирования ($P=0.95$; $n=3$)

Объект	Компонент	Введено	Найдено	S _r , %
		мг/л		
Озеро, Оболон- ская набережная	Метилпарабен	—	0.05 ± 0.01	12.0
		0.05	0.12 ± 0.03	3.0
		0.10	0.15 ± 0.01	6.0
	Этилпарабен	0.05	0.05 ± 0.03	2.0
	Пропилпарабен	0.05	0.05 ± 0.02	4.0
Озеро Белое	Метилпарабен	—	0.48 ± 0.01	10.0
		0.05	0.13 ± 0.02	6.0
		0.10	0.15 ± 0.01	5.0
	Этилпарабен	0.05	0.05 ± 0.01	3.2
	Пропилпарабен	0.05	0.05 ± 0.04	1.8

водном растворе было постоянным и составляло 30 мг/мл. Тем не менее из рисунка следует, что применение микроэкстракционного концентрирования при солевом содержании 50 мг/мл и более возможно, несмотря на уменьшение площадей пиков ацилпарабенов примерно на треть. Для нивелирования влияния солевой матрицы анализ проб с повышенным содержанием NaCl необходимо проводить методом добавок при постоянных параметрах ДМЭ — объемах экстракционного и диспергирующего растворителя, pH, времени центрифугирования.

Рассчитаны некоторые количественные характеристики дисперсионной микроэкстракции ацетилпарабенов и их ГХ/ПИД-определения. Как

видно из табл. 1, разработанная методика ацилирования и микроэкстракционного концентрирования парабенов позволяет достичь практически 100 %-х степеней извлечения и высоких коэффициентов концентрирования (260—270), а также низких пределов обнаружения.

Разработанная гибридная методика ацилирования и дисперсионной микроэкстракции парабенов была применена для выделения и концентрирования метил-, этил- и пропилпарабенов с последующим ГХ/ПВД-определением в пробах природных вод (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют, что разработанная методика микроэкстракционного концентрирования ацилированных парабенов совместно с ГХ/ПВД-определением характеризуется достаточно высокой точностью и воспроизводимостью ($S_r\% = 1.4\text{—}7.8$).

РЕЗЮМЕ. Розроблено просту і надійну методику мікроекстракційного концентрування ацетилпохідних метил-, етил- та пропілпарабенів з водних розчинів з наступним газохроматографічним визначенням. Коефіцієнти концентрування та ступені вилучення знаходилися в межах 260—270 та 96—100 % відповідно. Межі виявлення становили 0.016 для метилпарабену, 0.015 — для етилпарабену, 0.013 мг/л — для пропілпарабену. Відтворюваність методики підтверджена значеннями відносного стандартного відхилення, що становило не більше 7.8 %.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

SUMMARY. A simple and reliable method of microextraction preconcentration from water solutions and following gas chromatographic determination of acetyl-derivatives of methyl-, ethyl-, propylparabens has been developed. The enrichment factors and extraction recoveries were obtained in the range of 260—270 and 96—100 % respectively. Limit of detection for methylparaben was 0.016, for ethylparaben was 0.015, for propylparaben was 0.013 mg/l. Reproducibility was acceptable with relative standard deviation up to 7.8 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ocana-Gonzalez J.A., Villar-Navarro M., Ramos-Payan M. et al.* // *Analyt. Chim. Acta.* -2015. -**858**. -P. 1—15.
2. *Baranowska I., Wojciechowska I.* // *Pol. J. Environ. Study.* -2013. -**22**, № 6. -P. 1609—1625.
3. *Scientific Committee on consumer safety (SCCS).* Opinion on parabens // COLIPA n° P82. SCCS/1348/10. -Rev. 22 March 2011. -P. 1—38.
4. *Zimmerman D.C., Rossi H.F., Keating D.W. et al.* // *Agilent Technologies, Inc.* -2013. -Printed in the USA, July 11, 2013. -5991 – 2735EN.
5. *Saraji M., Mirmahdieh S.* // *J. Sep. Sci.* -2009. -**32**. -P. 988—995.
6. *Prichodko A., Sakociute V., Vickackaite V.* // *Chemija.* -2010. -**21**, № 2—4. -P. 112—117.
7. *Prichodko A., Janenaite E., Smitiene V. et al.* // *Acta Chromatographica.* -2012. -**24**, № 4. -P. 589—601.
8. *Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.* // *Журн. аналит. химии.* -2011. -**66**, № 4. -С. 341—360.
9. *Беккер Х.* *Органикум.* -М.: Мир, 2008. -Т. 1.
10. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* *Краткий справочник по химии.* -Киев: Наук. думка, 1974.

Поступила 16.04.2015

С.С.Ставицкая, Т.И.Миронюк, Н.В.Сыч**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИГОДНОСТИ АНТРАЦИТА
ДЛЯ СОЗДАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ**

Для изучения влияния кислорода на характер спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) синтезированы образцы Донецкого антрацита, термообработанные в различных температурных режимах (375, 875 °С) разными реагентами — водяным паром, аргоном, воздухом и в вакууме. Исследовано наличие кислородного эффекта на полученных сорбентах и зависимость параметров ЭПР спектров от концентрации кислорода. Дана оценка пригодности использования антрацита в качестве сенсора кислорода.

ВВЕДЕНИЕ. Понимание механизма первичных стадий химических и физических превращений может оказаться чрезвычайно полезным для целенаправленного синтеза углеродных сорбентов с комплексом заданных свойств. Несмотря на большое количество работ по изучению антрацита [1–10], в том числе с применением метода ЭПР, такие процессы, как его окисление, изучены явно недостаточно. Привлечение метода ЭПР является актуальным дополнением существующих методик исследования накопления кислородсодержащих групп на поверхности углеродных матриц антрацита.

Давно замечено влияние кислорода на характер ЭПР спектров ископаемых углей. При наполнении ампулы с образцом угля кислородом интенсивность сигнала резко падает, а ширина сигнала растет. Дальнейшее вакуумирование приводит к восстановлению интенсивности сигнала, что свидетельствует о десорбции кислорода при кратковременном его взаимодействии с исследуемым образцом. Этот эффект называется кислородным, на нем основывается использование углеродных материалов в качестве сенсоров кислорода.

В настоящее время все большее распространение находит класс сенсоров на основе углеродных материалов для определения концентрации кислорода в биологических средах (в том числе *in vivo*). Изучению кислородного эффекта посвящено много исследований, выводы которых противоречивы. Кислородный эффект объясняется тем, что молекулы кислорода оказывают влияние на систему сопряженных связей, что приводит к изменению характера электрон-

ного взаимодействия. При этом не исключают возможность “внедрения” кислорода между отдельными ароматическими “сетками” макромолекул углеродных веществ. Аналогичная картина наблюдается как для синтезированного, так и для природного угля [1]. Определено, что влияние кислородного эффекта при контакте с кислородом снижается с уменьшением стадии метаморфизма углей; для некоторых образцов бурого и каменного углей с низкой степенью метаморфизма кислородный эффект вообще отсутствует, что можно объяснить сложной структурой исследуемых углей.

В настоящей работе исследовано взаимодействие кислорода с известным и хорошо изученным природным углем — антрацитом. Цель — установление корреляции между степенью окисления образцов донецкого антрацита и спектрами электронного парамагнитного резонанса, оценка окисленного антрацита в качестве потенциального сенсора кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами был выбран образец каменного угля предельной стадии метаморфизма — антрацит марки А Донецкого бассейна, измельченный до фракции 0.5–1 мм — дешевый природный уголь с неограниченными запасами, высоким содержанием углерода, низкой зольностью. Характерным для высокометаморфизованного угля — антрацита является низкое содержание легких веществ, что обуславливает его слабую реакционную способность: он с трудом поддается активированию и окислению [11–13], что является важной предпосылкой для создания сенсора кислорода для биологических сред.

Каменные угли (в том числе и антрацит) —

это природные образования с неразвитой пористостью. Удельная поверхность ископаемого антрацита достигает всего 0.7—1.0 м²/г. Согласно работам [1, 3], в начальный период окисления на поверхности частичек образуются нестабильные комплексы, которые на более низких стадиях окисления переходят в стабильные соединения, в том числе и радикалы перекисного типа.

Таким образом, для исследования ЭПР углей различной интерпретации спектров ЭПР углей разной степени окисления и их микрокомпонентов необходим тщательный выбор условий проведения опытов. Нами была предложена предварительная обработка образцов антрацита водяным паром при термообработке последовательно — 1 ч при 500 °С, затем по 1 ч при 600 и 700 °С. Предположительно при этом образец антрацита становится более однородным по составу, без возможных случайных примесей и перекисей. В дальнейшем этот уголь служил исходным для всех последующих операций. От данного образца антрацита не было сигнала в присутствии кислорода воздуха, что являлось показательным для высокометаморфизированного угля, он давал интенсивный, довольно широкий сигнал при вакуумировании (концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) составляла $\sim 1.4 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$) — удалении кислородсодержащих групп.

Согласно литературным данным [1–3], известно большое влияние кислородсодержащих групп на формирование, динамику поведения и структуру полисопряженных участков и, как следствие, на парамагнитные и диэлектрические свойства угля. Диапазон изменения концентрации ПМЦ и кислородсодержащих групп значительно шире в условиях термоокислительной деструкции. Это происходит из-за наложения деструктивных процессов и окислительных превращений. Перестройка структуры проявляется в возрастании степени насыщения, а также в разной чувствительности образцов к кислороду.

Для выявления способности антрацита к созданию кислородных сенсоров было проведено детальное исследование образцов антрацита, которые подвергали разнообразной обработке: активированию водяным паром при 875 °С в течение 4 ч (1); окислению в течение 3.5 ч (2) и 8 ч (3) при 375 °С; термообработке в аргоне при 875 °С (4), то же с предварительно активированным антрацитом (5) и в вакууме (6); повторной

термообработке в аргоне при 875 °С в вакууме образца после контакта с кислородом воздуха (7).

Для всех образцов записывали спектры ЭПР при комнатной температуре в присутствии кислорода или в вакууме на радиоспектрометре СЭПР-03 в трехсантиметровом диапазоне. Полученные данные приведены в табл. 1.

Оценка парамагнитных характеристик исходного образца. Сигнал исследуемого образца на воздухе — широкий синглет. При изменении СВЧ-мощности на его фоне виден узкий сигнал, они поразному насыщаются. Деминерализация (кипячение на протяжении 2 ч в 6 %-й соляной кислоте) приводит к более четкому разрешению этих двух сигналов, не изменяя их параметров. По всей видимости, кипящая соляная кислота растворяет имеющееся в образцах небольшое количество оксидов металлов и никак не влияет на угольную матрицу, что свидетельствует о малой причастности ионов-комплексобразователей к образованию ПМЦ.

В процессе работы установлено, что дегазация образца при 200 °С на протяжении часа приводит к заметному увеличению узкой компоненты спектра и исчезновению широкой его составляющей. При контакте образца с кислородом воздуха спектр восстанавливается практически мгновенно, что говорит о квазихимическом характере взаимодействия ПМЦ с кислородом. Зависимость интенсивности сигнала от степени дисперсности образца антрацита также является следствием действия кислорода, так как порошок обладает повышенной способностью его сорбции из-за более развитой поверхности частиц.

Природу ПМЦ органической массы углей в разное время объясняли при помощи различных гипотез: о свободно-радикальной природе ПМЦ, о явлении парамагнитного резонанса без образования свободной валентности, о бирадикальной природе ПМЦ в сопряженных системах, об образовании ПМЦ в полисопряженных структурах в результате возникновения комплексов с переносом заряда и др.

В настоящее время принята теория, согласно которой ПМЦ углей не являются центрами единой природы и принадлежат к разным химическим структурам; часть ПМЦ относится к радикальному типу, а другие отождествляются с электронами проводимости [14].

По данным литературы [1–5] в каменных

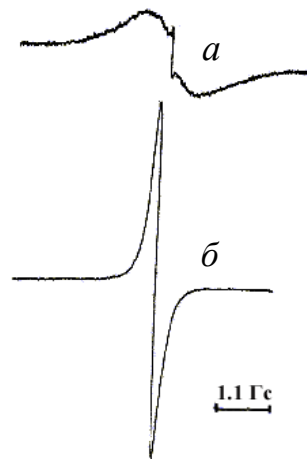
Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров ЭПР образцов антрацита разной модификации

Вид обработки	Сигнал (ΔH , Гс; интенсивность I , отн.ед.)		V_g , см ³ /г (СОЭ, мг-экв/г)
	на воздухе	в вакууме	
Дробленный ископаемый уголь (1)	Узкий синглет на фоне широкого	Широкий сигнал исчез, узкий вырос и сузился ($\Delta H=4$)	0.001
Обработка водяным паром при 500–700 °С – исходный уголь (2)	Сигнал не детектируется	Синглет ($\Delta H=9.3$; $I=156$)	0.015
Активирование при 875 °С водяным паром (3)	—	Сигнал не появился	0.475
Окисление влажным воздухом 3.5 ч при 375 °С (4)	Синглет ($\Delta H=5.5$; $I=119$)	Интенсивный синглет сузился ($\Delta H=3.9$; $I=6426$)	(0.1)
Окисление влажным воздухом 8 ч при 375 °С (5)	Синглет ($\Delta H=6.4$; $I=64$)	Синглет ($\Delta H=5.4$; $I=332$)	(0.8)
Термообработка в аргоне, 875 °С (6)	Сигнал не детектируется	Сигнал не появился	—
Активирование в аргоне (7)	—	—	—
Термообработка исходного угля в вакууме при 875 °С (8)	—	Симметричный интенсивный синглет ($\Delta H=2.7$); после доступа воздуха сигнал пропал	—
Повторная термообработка образца 8 в вакууме после контакта с O ₂ (9)	—	Несимметричный, уширенный слабый сигнал ($\Delta H=14$)	—

углях предполагается наличие ПМЦ всех типов, которые встречаются в объектах органической природы. Их возникновение связывают с процессами аэробного окисления при диагенезе, с воздействием радиационного излучения и протеканием пиролизических реакций. Образование в углях средней стадии метаморфизма свернутых глобулярных систем сопровождается снижением числа ПМЦ; аналогичным образом происходит снижение числа ПМЦ у антрацита — в результате совершенствования фибриллярных надмолекулярных образований.

На рисунке приведены типичные спектры ЭПР ископаемого антрацита на воздухе и в вакууме. Анализ спектров показал, что параметры линий для образцов антрацита ближе к таковым для Лоренцевой, чем для Гауссовой кривой. Это говорит о том, что обменные взаимодействия в данном угле проявляются значительно сильнее дипольных. Показано, что насыщение мощностью сверхвысокой частоты сопровождается изменением ширины и формы спектра, смещением положения резонансной линии и изменением соотношения между интегральными ин-



Типичный спектр ЭПР образцов антрацита, полученный на воздухе (а) и в вакууме (б).

тенсивностями широкой и узкой линии в суммарном спектре.

Термическая обработка образцов антрацита. Предварительное активирование исследованных образцов проводится для развития пор. Объем пор увеличивается в процессе высокотемпературной активации. Это происходит, очевидно, за

счет выгорания малоструктурированных участков, размеры которых уменьшаются по мере возрастания времени предварительной активации. Рост концентрации ПМЦ, по-видимому, связано с протеканием мономолекулярного радикального распада, увеличением системы сопряженных связей. Параметры образца ископаемого антрацита отличны от параметров образца прокаленного при соответствующей температуре, но при обработке антрацита в инертной атмосфере линия сигнала становится значительно шире.

Пористость исследуемых образцов антрацита оценивали путем измерения объема сорбционных пор по бензолу. Полную информацию о пористой структуре получали при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К, используя газоадсорбционный анализатор NO-VA 2200 (Quantachrome, USA). Перед измерениями образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при температуре 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) рассчитывали по уравнению БЭТ ($S_{БЭТ}$). t -Plot метод применяли для оценки объема мезо- и микропор (V_{mi}), а также поверхности микропор (S_{mi}). Суммарный объем пор (V_s) устанавливали исходя из объема жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $p/p_0=0.99$. Объем мезопор вычисляли как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор. Характеристики углей представлены в табл. 2.

Как видно, в процессе активирования удается значительно развить пористую структуру. Активированный образец обладает объемом сорбционных пор, равным $0.35 \text{ см}^3/\text{г}$, в то время как исходный образец практически не пористый. Удельная поверхность по БЭТ такого образца достигает $840 \text{ м}^2/\text{г}$. При его окислении порометри-

ческие характеристики продолжают возрастать и V_s составляет уже $0.39 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность — $930 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако после термической активации ожидаемого увеличения количества ПМЦ, связанного с протеканием мономолекулярного радикального распада и увеличением системы сопряженных связей, мы не получили. Это можно объяснить тем, что, согласно современным представлениям, термическая деструкция углей рассматривается как непрерывный процесс превращения вновь образующихся продуктов, отдельные стадии которого тесно связаны и не могут рассматриваться изолированно от других. Данный процесс складывается из параллельных конкурирующих реакций деструкции и синтеза, в основе которых лежит свободно-радикальный механизм.

Изменение молекулярной структуры и надмолекулярной организации органической массы угля в период термического разложения связано с разрыхлением (в инертной среде) или разрушением (в присутствии кислорода) пакетов углеродных сеток в результате разрыва химических связей, преимущественно эфирных, и образования активных кислородсодержащих групп. Исчезновение сигнала в образцах антрацита после активирования говорит о том, что система становится более упорядоченной и структурированной. Частично это подтверждается тем, что после термообработки активированного образца (875 °С) в вакууме сигнал не появлялся (обработка 6).

Помимо предварительного активирования, образец антрацита подвергался активированию водяным паром при температуре 875 °С. Спектр активированного антрацита представлен типичным синглетом. При слабой интенсивности сигнал характеризуется превышением ширины сигнала исходного угля. Уширение линии после термообработки в атмосфере водяного пара при одновременном увеличении количества ПМЦ можно объяснить наличием сверхтонкого взаимодействия между ПМЦ и протонами атомов водорода.

При прокаливании образцов антрацита при тех же температурах в инертной атмосфере (в токе аргона), в отличие от окис-

Т а б л и ц а 2

Физико-химические и порометрические свойства исследуемых углей

Вид обработки	$t, ^\circ\text{C}$	СОЕ, мг-экв/г		$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$
		по HCl	по NaOH		
Исходный зерненный антрацит	—	—	—	1.0	0.008
Активирование паром	850	0.6	—	840	0.35
Окисление влажным воздухом	370	0.1	1.5	930	0.39
Выдержка в инертной атмосфере	370	—	—	910	0.38

лительной атмосферы, не происходит накопления ПМЦ, что свидетельствует о возможности протекания реакции окислительной конденсации при термоокислительной деструкции угля.

Окисление. Из литературы известно, что накопление кислородсодержащих групп на поверхности углеродной матрицы оказывает большое влияние на формирование, динамику, поведение и структуру полисопряженных участков и, как следствие, на парамагнитные и диэлектрические свойства углей. В условиях термоокислительной деструкции значительно усиливаются пределы изменения концентраций ПМЦ и кислородсодержащих групп. Это происходит в результате наложения деструктивных процессов и окислительных превращений. Кинетика накопления ПМЦ имеет экстремальный характер: после достижения максимума наблюдается снижение концентрации, что свидетельствует о взаимодействии с кислородом.

В зависимости от температуры окисления максимальное количество ПМЦ достигается на протяжении разного времени: резкое возрастание — за 3.5 ч при 375 °С; при 80 °С — за 24 ч; при комнатной температуре, скорее всего, этот процесс будет растянут во времени. Дальнейшее уменьшение количества ПМЦ в процессе окисления, вероятно, связано с последующим преобразованием продуктов — расходом ПМЦ при более глубоком окислении. Конечным продуктом этого взаимодействия являются свободные карбоксильные группы. С этим же связано антибатное поглощение кислорода и увеличение статической емкости угля (СОЕ). Все описанные выше образцы исследовали с целью нахождения наличия кислородного эффекта и линейности зависимости параметров ЭПР от концентрации кислорода. Для этого изучали кинетику реакций “гибели” ПМЦ при контакте вакуумированных образцов с кислородом воздуха (обработка 7).

Показано, что сложность молекулярной и надмолекулярной структуры антрацита затрудняет объяснение полученных данных, интерпретацию причин и последствий проведенных опытов. Как и в случае других углеродных материалов, уширение сигналов спектров ЭПР антрацитов не имеет прямой линейности в зависимости от концентрации кислорода, и для объяснения полученных результатов потребуются дополнительные исследования.

Термообработка в вакууме. Исходные образцы антрацита подвергали термообработке при 875 °С в вакууме. Известно [1–3], что при этом происходит удаление поверхностных кислородных групп с углеродной матрицы. Об этом свидетельствуют и данные спектров ЭПР исследуемых образцов антрацита после различных обработок в вакууме как при высокой температуре, так и при комнатной, до и после контакта с кислородом. Так, исходный образец в вакууме при комнатной температуре имел в спектре ЭПР линии с полушириной 9.3 Гс, высокотемпературное вакуумирование при 875 °С эту величину снизило до 2.7 Гс (из-за удаления кислородсодержащих групп). После контакта образца с кислородом полуширина линии вновь увеличилась с 2.7 до 7.1 Гс; при повторной обработке кислородом — до 14.0 Гс (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Параметры спектров ЭПР образцов антрацита при циклической термообработке в вакууме

Образец	Полуширина линии Δ , Гс	Сигнал
Исходный в вакууме	9.3	Симметричный интенсивный синглет
Вакуумированный при 875 °С	2.7	Тот же
Вакуумированный при 875 °С после контакта с кислородом	7.1	Симметричный, очень интенсивный синглет

ВЫВОДЫ. Методом ЭПР исследовано возможное наличие кислородного эффекта у антрацита, пригодность этого сорбента для создания сенсоров кислорода. Для изучения влияния кислорода на характеристики спектров ЭПР синтезированы образцы донецкого антрацита, активированные водяным паром, аргоном при высокой температуре и в вакууме, а также окисленные кислородом воздуха при 375 °С за 3.5 и 8 ч. Полученные образцы после воздействия вакуума подвергали повторному воздействию кисло-

рода. Использовали 7 способов обработки антрацитов. Для всех синтезированных углей записаны спектры ЭПР при комнатной температуре. Изучены их некоторые физико-химические и померетрические свойства. Найдено, что спектр образцов активированного антрацита представляет типичный синглет. Сигнал характеризуется повышением ширины по сравнению с исходным образцом. Наблюдается уширение линии после термообработки водяным паром (взаимодействие с кислородом), при одновременном увеличении количества ПМЦ. В условиях термоокислительной деструкции значительно расширяются пределы изменения концентраций ПМЦ и кислородсодержащих групп. Кинетика накопления ПМЦ имеет экстремальный характер: после достижения максимума наблюдается снижение концентрации, что говорит о взаимодействии синтезированных углей с кислородом.

Установлен кислородный эффект на антраците по изменению характера спектра ЭПР под влиянием кислорода — исчезновение сигнала на образце, обработанном кислородом, и его наличие при вакуумировании. Однако уширение сигнала ЭПР антрацитов не имело прямой линейной зависимости от концентрации кислорода, что связано со сложностью молекулярной и надмолекулярной структуры антрацита. Это затрудняет анализ полученных данных.

РЕЗЮМЕ. Для вивчення впливу кисню на характер спектрів ЕПР синтезовано зразки донецького антрациту, термооброблені в різних температурних режимах (375, 875 °С) різними реагентами — водяною парою, аргоном, повітрям і у вакуумі. Досліджено наявність кисневого ефекту на отриманих сорбентах і залежність параметрів ЕПР спектрів від концентрації кисню. Зроблено оцінку придатності використання антрациту в якості сенсора кисню.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

SUMMARY. To study the effect of oxygen on the character of the EPR spectra samples obtained from Donetsk anthracite, heat-treated at different temperatures (375, 875 °C) different reagents — water vapor, argon, air and in vacuum have been synthesized. The effect of oxygen on the sorbents and the dependence of EPR spectra parameters of the oxygen concentration has been investigated. The estimation of the suitability of anthracite as an oxygen sensor has been done.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучер Р.В., Бутузова Л.Ф., Компанец В.А. и др. // Химия тв. топлива. -1978. -№ 6. -С. 22—30.
2. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. -Киев: Наук. думка, 1980.
3. Бутузова Л.Ф. Геохимические превращения кислородсодержащих групп углей. Дисс. ... докт. хим. наук. -Донецк, 1999.
4. Бутузова Л.Ф. // Сб. Адсорбенты на основе природных углей. -Киев.: Наук.думка,1989. -С. 37—49.
5. Кучеренко В.А. // Сб. тр. ИнФОРУ НАН Украины. -Донецк, 1998. -С. 69—72.
6. Сыч Н.В. Автореф. ... канд. техн. наук. -Киев, 2004.
7. Пат. № 61810 Украина А МКИ В 01J20/20, В 01J 20/30. -Опубл. 10.10.2003; Бюл. № 11.
8. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Ковтун М.Ф. // Журн. прикл.химии. -2003. -76, № 9. -С. 1463—1466.
9. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Стрелко В.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 7. -С. 53—57.
10. Сыч Н.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. // Журн. прикл.химии. -2003. - 86, № 2. -С. 171—177.
11. Lyubchik K.B., Bennaddi H., Shpranov V.V., Beguin F. // Carbon. -1997. -35. -P. 162—165.
12. Yu-Ling Wang, Yue-min Zhao, Jian-guo Yang // J. China Univ. Mining -Technol. -2008. -18. -P. 580—583.
13. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Петренко Т.П. и др. // Химия тв. топлива. -2003. -№ 2. -С. 56—63.
14. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. -Новосибирск: Изд-во Сибирского отд. АН СССР, 1969.

Поступила 17.11.2014

В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, Ю.С.Калмыкова**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ**

Установлен минералогический, элементный и оксидный состав отвальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины. Изучены морфологические особенности поверхности частиц шлаков. Высокая гидравлическая активность шлаков определена по системе модулей и по содержанию гидравлически активных минералов. Обоснованы критерии практического использования техногенного сырья в производстве вяжущих материалов: отсутствие элементов высокой токсичности, наличие гидравлически активных минералов и аморфного состояния веществ, необходимое соотношение оксидов основных элементов. Фракции шлаков рекомендованы к утилизации в составе сырьевой смеси в производстве портландцементного клинкера (вместо глинистого компонента) и шлакопортландцемента.

ВВЕДЕНИЕ. В связи с увеличением потребности в вяжущих материалах при недостатке кондиционного сырья в Украине для производства портландцементного клинкера прогресс в этой области зависит от темпов совершенствования технических свойств и методов получения уже известных и разработки новых вяжущих веществ. Отвальные доменные шлаки практически не утилизируются как компонент вяжущих материалов. Однако их промышленное освоение в производстве вяжущих веществ принципиально возможно и должно базироваться на оценке сырьевой базы. Повышение активности шлаковых цементов и обеспечение радиационной безопасности основывается на оптимальном выборе минерального состава шлаков и определении их гидравлической активности.

Близость минералогического состава шлаков промышленного производства к неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать их как техногенные залежи полезных ископаемых. Накопление банка минералогической и петрографической информации [1, 2] по промышленным отходам может способствовать улучшению качества и совершенствованию технологии получения вяжущих материалов, созданию новых материалов и повышению эффективности их применения в строительстве.

Цель работы — расширение ресурсной базы производства вяжущих веществ путем обоснования сырьевой ценности отвальных доменных шлаков ряда металлургических предприятий Украины для производства портландцемента.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучены свойства отвальных доменных шлаков металлургических предприятий Украины: ОАО “Запорожсталь”; ПАО “Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича” (ММК); ОАО Днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского (ДМК); ПАО Алчевский металлургический комбинат (АМК); ОАО “АрселорМиттал Кривой Рог” (“АрселорМиттал”). В последнем случае исследован отвальный и гранулированный доменный шлак. Рассеивание на гранулометрические фракции осуществлялось с помощью набора сит. Выделены фракции, мм: >20, 10–20, 5–10, 2,5–5, 1,25–2,5, 0,63–1,25, <0,63.

Состав кристаллической части шлаков определен с помощью рентгенофазового анализа, проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Примерно по 0,5 см³ каждого образца тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке на протяжении 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана.

Петрографическое исследование кристаллической и аморфной компонент отвального доменного шлака проводилось с помощью микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммер-

сионных препаратах и прозрачных шлифах. Петрографическим анализом изучены кристаллическая и аморфная компоненты доменных шлаков.

Химический элементный состав шлаков установлен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1.5—5.5 %.

Рентгенофазовым анализом определен минералогический состав образцов фракций доменных шлаков, доказано присутствие минералов, ценных в техническом отношении в производстве вяжущих материалов. В большинстве исследованных шлаков выявлены 6 минералов: кварц SiO_2 , ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, бредигит $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоволластонит $\alpha\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Во фракциях отвального доменного шлака ММК нет геленита, но они дополнительно содержат микроклин KAlSi_3O_8 , энстатит $(\text{Mg}_{0.56}\text{Fe}_{0.44})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, мусковит $\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{Al}_{1.83}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}(\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{3.09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1.65}\text{O}_{0.12}\text{F}_{0.23}$, фторопатит $(\text{Ca}_{9.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1.6}(\text{OH})_{0.4})$, иллит $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Отвальный шлак ДМК характеризуется отсутствием кварца и дополнительным содержанием мервинита $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, деллаита $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$, феррата калия KFeO_2 , марказита FeS_2 . В отвальном шлаке АМК также находится кальцит, везувианит $\text{Ca}_{19.06}(\text{Al}_{8.82}\text{Mg}_{2.71}\text{Fe}_{1.45}\text{Ti}_{0.16})(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})(\text{OH})_{6.56}\text{F}_{1.44}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, микроклин. Отвальный шлак “АрселорМиттал” не имеет кварца, псевдоволластонита и геленита, но содержит микроклин, яковсит MnFe_2O_4 , ларнит $\beta\text{-}\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ и серебродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Петрографическим исследованием в составе шлаков дополнительно обнаружены другие минералы. Например, в шлаке “Запорожсталь” присутствуют кальцит CaCO_3 , ольдгамит CaS , стеклофаза и пироксены: диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и геденбергит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Сравнительный анализ данных петрогра-

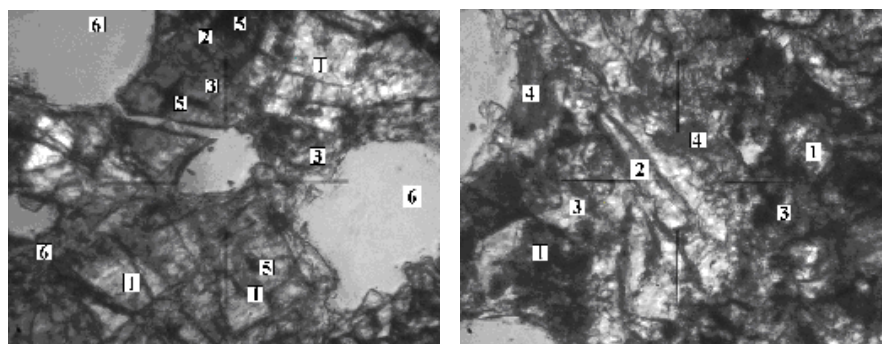


Рис. 1. Кристаллы участка шлака ММК фракции >20 мм с порфировидной структурой: 1 — ранкинит; 2 — псевдоволластонит; 3 — мелилит; 4 — пироксены; 5 — сульфиды; 6 — поры.

фического и рентгенофазового анализа фракций шлака ММК показывает хорошее соответствие массовых долей минералов ранкинита, псевдоволластонита, бредигита, мелилитов и пироксенов (энстатита). Вместе с тем в данных петрографического анализа фракций 2.5–5.0 и <0.63 мм завышены массовые доли минералов ранкинита, псевдоволластонита, мелилита и занижено содержание пироксенов. В участках шлака ММК (фракция >20 мм) с порфировидной структурой (рис. 1) зарегистрированы крупные кристаллы ранкинита $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ изометричной, идиоморфной, коротко-призматической формы размером 40–160 мкм. В небольшом количестве присутствуют удлиненно-призматические кристаллы псевдоволластонита до 120 мкм в длину. Оба эти минерала располагаются среди основной массы мелилита, который наблюдается в виде таблитчатых, призматических и неправильной формы зерен размером 15–60 мкм. Отличительной чертой результатов петрографического анализа является дополнительное выявление небольших количеств ольдгамита, сульфида железа, металлических включений и “вторичных минералов” (кальцита, портландита).

Предположение о возможном сорбционном механизме удержания соединений определенных элементов минералами шлаков и о присутствии соединений шлаков в аморфном состоянии подтверждается результатами электронно-зондового исследования образцов отвальных доменных шлаков. Косвенным доказательством служат микрофотографии поверхности частиц шлака АМК (рис. 2). Отмечается высокая развитость поверхности частиц фракций шлака и, как следствие,

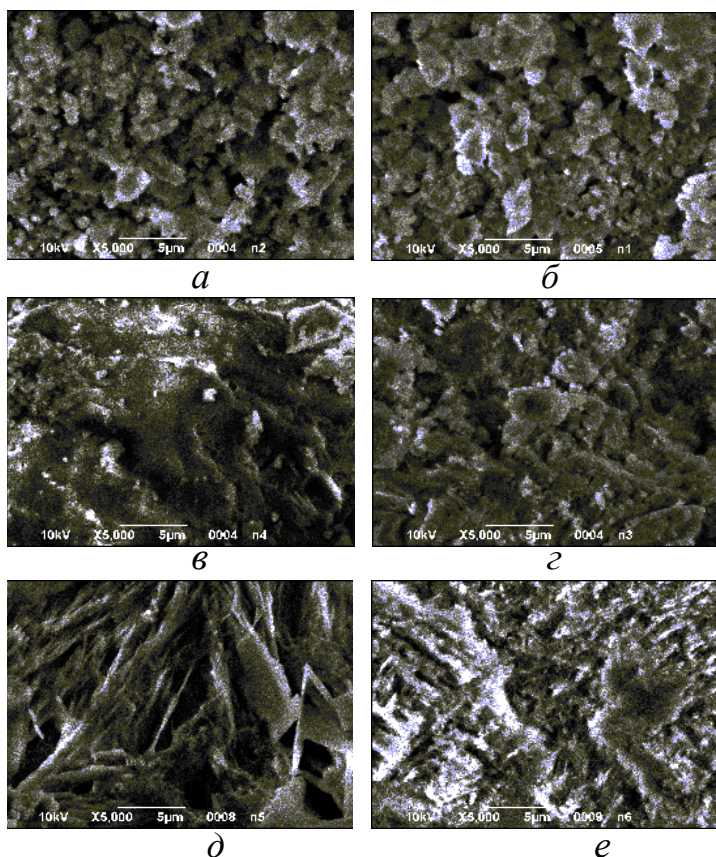


Рис. 2. Микрофотографии поверхности частиц отвального доменного шлака АМК гранулометрических фракций, мм: *a* — <0.63; *б* — 0.63–1.25; *в* — 1.25–2.5; *г* — 2.5–5.0; *д* — 5.0–10.0; *е* — >10. Масштаб: $\times 5000$.

проявление сорбционной активности по отдельным химическим элементам. Для гранулометрической фракции 5.0–10.0 мм (рис. 2, *д*) характерна отличительная игольчатая форма кристаллов поверхности, ей же соответствует наибольшее количество хлора и серы. Аморфное состояние соединений регистрируется на микрофотографиях фракций >1.25 мм (рис. 2, *в, г*). Причем для фракции >10 мм (рис. 2, *е*) вся поверхность частиц покрыта тонкими короткими волокнами. Для данной фракции характерно повышенное содержание элементов Ti и Na. Для других доменных шлаков сорбционный механизм поглощения и присутствие в аморфном состоянии определено для элементов Ti, Mn, S, Cl, K и Na.

По результатам рентгенофазового, петрографического анализа и электронно-зондового микроанализа рассчитана массовая доля стеклооб-

разного компонента, составляющая половину массы доменного шлака “Запорожсталь” и $\leq 33.5\%$ — шлака ММК.

Доменные шлаки могут использоваться при получении вяжущих материалов по двум основным направлениям: в качестве сырьевого компонента производства портландцементного клинкера (ПЦ) и шлакопортландцемента (ШПЦ) путем совместного помола цементного клинкера и шлака [3]. В первом случае минералы шлаков при высоких температурах спекания во вращающейся печи могут частично разлагаться с образованием оксидов. Тогда собственная гидравлическая активность минералов шлаков имеет ограниченное значение, и выбор первого направления утилизации доменных шлаков, в основном, определяется их оксидным составом, который должен быть близок к оксидному составу сырьевых компонентов (для ПЦ — глинистой составляющей сырьевой смеси).

Второй вариант применения доменных шлаков в производстве вяжущих веществ предусматривает наличие в их составе минералов, обладающих гидравлической активностью. При твердении ШПЦ наличие кристаллических силикатов кальция обуславливает возможность протекания реакций их гидратации с образованием гидросиликатов кальция, а также взаимодействия кремнезема и глинозема шлакового стекла с выделяющимся гидроксидом кальция. Используется гидравлический потенциал, изначально имеющийся у шлака, так как при отсутствии обжига количество стекловидной и кристаллической фаз и их минералогический состав остаются неизменными. Тонкое измельчение доменного шлака может повысить его скрытую (потенциальную) активность.

Доменные шлаки в качестве составляющей сырьевой смеси производства ПЦ или компонента ШПЦ оценивали по двум направлениям. Оксидный состав фракций шлаков рассчитан по данным электронно-зондового микроанализа. Согласно оксидным составам, рассчитывались коэффициент качества $KK = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + MnO)$, коэффициенты насыщения $KN = (CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.3Fe_2O_3)) / (2.8SiO_2)$, моду-

ли фракций шлаков: основности, активности, силикатный, гидравлический и глиноземный. Полученные значения модулей, КК и КН, сравнивались с их оптимальными значениями [4]. Исходя из оксидного состава и модульной характеристики, можно сделать вывод о целесообразности использования шлаков как техногенного сырья в производстве вяжущих материалов.

По совокупности показателей, предъявляемых к сырьевым глинистым компонентам, изученные доменные шлаки (либо отдельные гранулометрические фракции) могут применяться в производстве ПЦ. Все доменные шлаки соответствуют ориентировочным требованиям по химическому составу глинистых пород для получения ПЦ, в том числе и по массовым долям отдельных оксидов: MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 . Общим нежелательным свойством являлось меньшее 8 % содержание Al_2O_3 и превышение рекомендуемого массового вклада $SO_3 \leq 1\%$ (за исключением средней пробы отвального доменного шлака “АрселорМиттал”). Все шлаки основные по своей природе при большей кислотности их кристаллической компоненты.

Для всех исследованных шлаков КК превышал рекомендуемый предел. Значения гидравлического модуля $M_{гидр} = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ соответствовали оптимальным, за исключением отвального доменного шлака “АрселорМиттал”. Величины модулей глиноземного $M_{гл} = Al_2O_3 / (Fe_2O_3 + SiO_2)$ и силикатного $M_c = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ находились в широком оптимальном интервале: $M_{гл} = 6.99–28.67$ и $M_c = 2.62–7.11$ [4]. Причем величины M_c для кристаллической части шлака более соответствовали оптимальным значениям и укладывались в узкий рекомендуемый интервал ($M_c = 1.8–3.3$ [4]). Вместе с тем минеральный состав кристаллической компоненты шлака не обеспечивает необходимых значений коэффициентов насыщения: по Кинду–Джангу $КН = (CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3) + 0.7SiO_2) / 2.8SiO_2$, по Ли–Паркеру $КН = 100CaO / (2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3)$. Показатели КК, КН и $M_{гидр}$ подтверждают меньшую активность кристаллической части доменных шлаков. Только с учетом аморфной составляющей шлака возможно по величинам КН рекомендовать отдельные фракции шлаков или шлак в целом в качестве сырьевого глинистого компонента производства цементного клинкера.

Рекомендации по практической утилизации доменных шлаков в качестве сырьевого компонента ПЦ основывались на высоких оптимальных значениях показателей КК, КН по Ли–Паркеру и Кинду–Джангу и $M_{гидр}$ (кроме отвального доменного шлака “АрселорМиттал”). Рекомендованы к утилизации в производстве портландцементного клинкера при замене части глины: отвальные доменные шлаки “Запорожсталь”, ДМК, “АрселорМиттал” без рассеивания на гранулометрические фракции; фракции шлаков: 2.5–5.0 мм ММК, >5.0 мм АМК и >10 мм гранулированного доменного шлака “АрселорМиттал”. В качестве глинисто-железистой добавки может служить отвальный доменный шлак “АрселорМиттал”.

Обобщение полученных количественных критериев утилизации шлаков в качестве компонента ШПЦ показывает, что для большинства металлургических комбинатов, чьи промышленные отходы исследованы, целесообразно использование шлаков или отдельных их фракций в производстве ШПЦ [5]. По своему качественному оксидному составу доменные шлаки полностью соответствуют составу ПЦ клинкера. Количественно близки к среднему для ПЦ массовые вклады кремнезема, глинозема и оксида магния. Чаше всего занижены массовые вклады CaO и Fe_2O_3 и наоборот — завышено содержание SO_3 . Для всех шлаков содержание SiO_2 ниже, чем суммарный массовый вклад CaO и Al_2O_3 , что характерно для состава ПЦ.

Кристаллическая часть отвальных доменных шлаков содержит гидравлически активные минералы в массовых долях 28.5–42 %, для фракций гранулированного шлака “АрселорМиттал” разброс значений больше — 9.5–43.6 %. Значения $M_{гидр}$ и КН всего шлака и его кристаллической части свидетельствуют о более низкой гидравлической активности последней.

Согласно величине $M_a = Al_2O_3 / SiO_2$ все шлаки относятся к третьему сорту: $M_a \geq 0.12$ [4]. Оптимальные величины $M_{гидр}$ и КН характерны для каждого из шлаков или для их определенных фракций.

Соответствие оптимальным значениям критериев: M_a , $M_{гидр}$, КН (за исключением шлака ДМК) определяло направление утилизации доменных шлаков как компонентов ШПЦ. Не соответствовали оптимальным значениям количественные критерии $M_{гл}$ и M_c . Рекомендованы к

утилизации в производстве ШПЦ отвалы шлаки ДМК и “АрселорМиттал” без рассеивания на фракции, а также отдельные гранулометрические фракции: >20 мм “Запорожсталь”, 2,5–5,0 мм ММК, >5 мм АМК и >10 мм “АрселорМиттал” (гранулированный шлак).

ВЫВОДЫ. Выявлены минералы шлаков, находящиеся в кристаллическом состоянии, подтверждено наличие аморфного состояния веществ. Доказано присутствие в составе доменных шлаков минералов, ценных в техническом отношении при производстве вяжущих материалов. Рассчитана массовая доля стеклообразного компонента, составляющая половину массы доменного шлака “Запорожсталь” и $\leq 33,5\%$ — шлака ММК.

Оценена токсичность гранулометрических фракций доменных шлаков. Показана возможность осуществления сорбционного механизма удерживания соединений Ti, Mn, S, Cl, K и Na минералами шлаков либо их присутствия в аморфной фазе шлаков. Установлено, что сорбционная активность поверхности частиц определяется степенью разрыхления поверхности агломерата, формой частиц и их количеством.

Определены основные критерии использования техногенных материалов в качестве сырья цементного производства: отсутствие элементов высокой токсичности, наличие оксидов элементов, родственных неорганическим вяжущим веществам, аморфных веществ и минералов с высокой гидравлической и сорбционной активностью.

Рекомендованы к утилизации в качестве сырьевого компонента в производстве ПЦ гранулометрические фракции шлаков: 2,5–5,0 мм ММК, >5,0 мм АМК и >10 мм гранулированного доменного шлака “АрселорМиттал”; отвалы шлаки ДМК, “АрселорМиттал”, “Запорожсталь” можно не рассеивать на фракции. Определены к утилизации как компоненты ШПЦ отвалы шлаки ДМК и “АрселорМиттал” без рассеивания на фракции, а также гранулометрические фракции: >20 мм “Запорожсталь”, 2,5–5,0 мм ММК, >5 мм

АМК и >10 мм “АрселорМиттал” (гранулированный шлак).

РЕЗЮМЕ. Встановлено мінералогічний, елементний та оксидний склад відвальних доменних шлаків металургійних підприємств України. Вивчено морфологічні особливості поверхні частинок шлаків. Висока гідравлічна активність шлаків визначена за системою модулів і за вмістом гідравлічно активних мінералів. Обґрунтовано критерії практичного використання техногенної сировини у виробництві в'язучих матеріалів: відсутність токсичних елементів, наявність гідравлічно активних мінералів та аморфного стану речовин, необхідне співвідношення оксидів головних елементів. Фракції шлаків рекомендовано до утилізації у складі сировинної суміші у виробництві портландцементного клінкеру (замість глинистого компонента) та шлакопортландцементу.

SUMMARY. The mineralogical, elemental and oxide composition of blast furnace slags of Ukrainian metallurgical plants was determined. The peculiarities of surface morphology of slag particles were studied. The high slag hydraulicity by module system and by content of minerals with high hydraulic activity was shown. The criteria of practical utilization of technogenic materials in binder's materials production were substantiated. They are: the absence of toxic elements, presence of minerals with high hydraulic activity and substances' amorphous state, the necessary ratio of main elemental oxides. The slags' fractions were recommended to utilize in raw mixture composition for Portland cement clinker production instead of clayey component and in slag Portland cement production.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. // Экологическая химия. -2012. -21, вып. 1. -С. 27—36.
2. Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. // Наук. праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технології. -2012. -№ 18 (198). -С. 140—146.
3. Калмыкова Ю.С., Хоботова Э.Б., Толмачев С.Н., Уханева М.И. // Экология и промышленность. -2011. -№ 4. -С. 102—109.
4. Передельский Л.В., Приходченко О.Е. Строительная экология. -Ростов-на-Дону: Феникс, 2003.
5. А.с. № 34221. Украина. -Опубл. 23.07.2010.

УДК 547.741 + 547.751

К.И.Петко, В.М.Воробей

**ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА И БЕНЗОТРИАЗОЛА
С (2-Н- И 2-АЛКОКСИ)-ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ У АТОМА АЗОТА**

Разработан метод синтеза производных бензимидазола и бензотриазола, содержащих у атома азота объемные фторированные группы $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ и $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OR}$, исходя из доступного *о*-нитрофенилимина гексафторацетона.

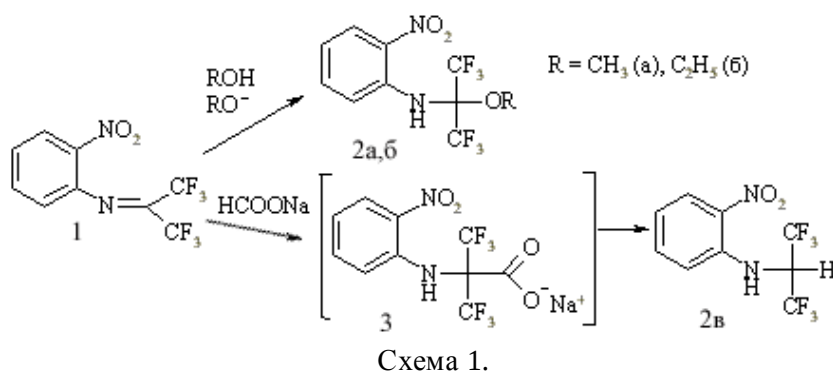
ВВЕДЕНИЕ. Ранее [1–6] нами были проведены работы по синтезу и исследованию химических свойств гетероциклических соединений с полифторалкильными группами у атома азота. Исследованы реакции натриевых или калиевых солей таких гетероциклов с большинством доступных в настоящее время полифторгалоалканов и алкенов и найдены методы введения к атому азота гетероциклического ядра различных фторсодержащих групп, таких как: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ [1], $-\text{CF}_2\text{CFCI}_2$ [2], $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$, CF_2CFCI_2 [3], $-\text{CF}=\text{CFCI}$ [4], а также CF_3 [5] и C_2F_5 [6].

Азотсодержащие гетероциклические соединения с разветвленными перфторированными группами у атома азота до настоящего времени практически не были известны. Но такие фторированные группировки могут повышать липофильность соединений, и, возможно, приведут к получению новых биологически активных веществ, обладающих особыми свойствами. Поэтому недавно нами были синтезированы первые азолы с перфтор-*трет*-бутильной группой, исходя из доступного *орто*-нитрофенилимина гексафторацетона (1) [7]. Продолжая исследования в этой области, мы в настоящей работе изучили возможность синтеза производных бензимидазола и бензотриазола с другими разветвленными фторированными группами, а именно $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ и $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OR}$, из этого же исходного соединения 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами найдено, что взаимодействие имина 1 с метиловым или этиловым спиртом в присутствии каталитических количеств соответствующего алкоголята проходит при комнатной

температуре в отличие от аналогичной реакции *N*-фенилмина ГФА, не содержащего нитрогруппы, где требуется многочасовое кипячение [8]. Реакция с метанолом заканчивается через 1–2 мин и сопровождается экзотермическим эффектом, тогда как реакция с этанолом проходит полностью в течение примерно 4 ч. В обоих случаях с практически количественными выходами образуются соединения 2а,б. Применение метанола, содержащего до 1–2 % воды, не приводит к гидролизу при получении продукта присоединения 2а, тогда как при синтезе соединения 2б необходимо использовать тщательно обезвоженный этанол. Если этанол обезвожен не полностью, образуется примесь продукта гидролиза — *орто*-нитроанилина (схема 1). Присоединение изопропилового спирта к имину 1 в указанных условиях практически не происходит, а кипячение и применение мольного количества изопропилата приводит к получению смеси, состоящей из продуктов циклизации и конденсации с участием нитрогруппы. Из данной смеси, наряду с целевым продуктом (10–15 %), с выходом до 30 % был выделен бензофуразан. Такое различие в реакционной способности, очевидно, объясняется стерическими особенностями, аналогично присоединению аминов к иминам ГФА [9].

Известны превращения иминов ГФА в соответствующие производные *N*-гексафторизопропилианилина при восстановлении последних литий алюминий гидридом [10]. В случае имина 1 такой метод, как большинство других методов восстановления, нельзя использовать, поскольку они приведут, прежде всего, к восстановлению нитрогруппы. Нами найден метод синтеза *орто*-



нитро-N-гексафторизопропиланилина (2в), заключающийся во взаимодействии 1 с безводным формиатом натрия в ДМФА. По всей видимости, в начале происходит нуклеофильное присоединение формиат-аниона с образованием промежуточной кислоты 3, декарбоксилирование которой приводит к соединению 2в (схема 1).

В результате восстановления соединений 2а–в водородом на никеле Ренея образуются соответствующие производные *орто*-фенилендиамина (4а–в) с высоким выходом. Последние являются основными синтонами для замыкания различных гетероциклов.

Классический метод образования бензимидазольного ядра — кипячение в муравьиной кислоте для соединений 4а,б вызывает элиминирование фторированной группы с последующим замыканием N-незамещенного бензимидазола. Производные бензимидазола 5а–в удалось получить в безводных условиях — длительным кипячением соединений 4а–в с триэтилортоформиатом при катализе *пара*-толуолсульфокислотой (схема 2). Выходы соединений 5а,б достаточно высоки (до 80 %), однако бензимидазол 5в был получен с выходом только 12 %, так как реакция шла значительным осмолением, в отличие возможного дегидрофторирования фторизопротильной группы в жесах и последующей полимеризации непредельной перфторпропенильной группой. В качестве примеси присутствовал промежуточный продукт взаимодействия фенилендиамина 4в с триэтилортоформиатом (6). При обработке реакционной смеси через 30–40 мин от начала кипячения соединение 6 было

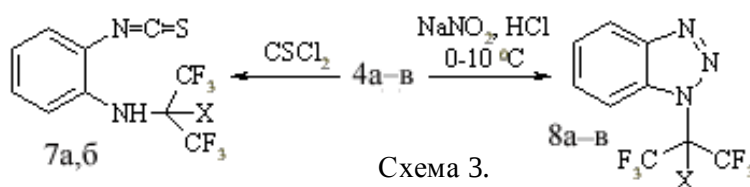
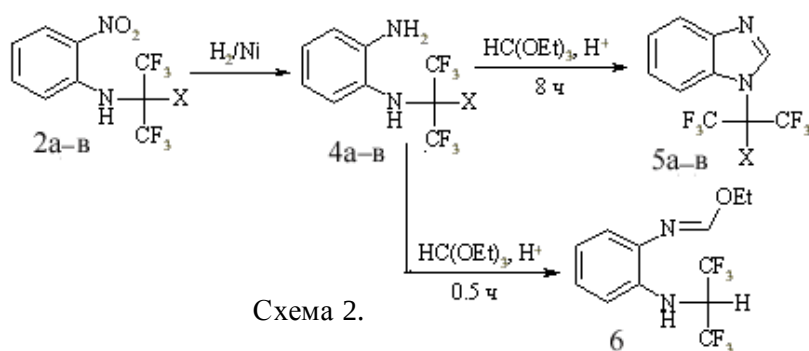
получено с выходом 80 %.

В то время, когда данная работа уже проводилась нами, был опубликован другой метод получения производных азотистых гетероциклов с гексафторизопротильной группой у атома азота — взаимодействием соответствующих азолов с димером гексафтортиоацетона [11,12]. Температура плавления и спектральные данные соединения 5в, полученного

нами, не отличаются от описанных в работе [11].

Взаимодействие соединений 4а–в с тиофосгеном не приводит к образованию 2-меркаптобензимидазолов, поскольку нуклеофильность атома азота 2-Н или 2-алкоксигексафторизопропиламиногруппы очень низка. С высоким выходом были получены соответствующие изотиоцианаты 7а,б (схема 3). Изотиоцианат 7в оказался неустойчивым соединением, и его не удалось выделить в индивидуальном состоянии, так как при перекристаллизации или перегонке происходят процессы полимеризации с образованием продуктов неустоявшегося строения.

При диазотировании соединений 4а–в нитритом натрия в соляной кислоте очень легко, даже при 0 °С, бензотриазольный цикл замыкается. После незначительного окрашивания в синий цвет в течение 1–2 мин реакционная смесь обесцвечивается и производные бензотриазола 8а–в выпадают в осадок. Они представляют собой низ-



коплавкие кристаллы; соединения 8а,б могут быть очищены перегонкой. Физические константы бензотриазола 8в, выделенного нами с выходом 82 %, не отличаются от описанных в работе [11], полученного разделением смеси изомеров с выходом 37 %. Возможно, легкость замыкания бензотриазольного кольца объясняется легким окислением подвижного атома водорода аминогруппы с фторсодержащим заместителем, с образованием промежуточного нирозосоединения, которое легко циклизуется в соответствующий бензотриазол.

Таким образом, нами разработан метод синтеза производных бензимидазола и бензотриазола с объемными фторированными группами ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ и $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OR}$) у атома азота. Характеристики и результаты ЯМР ^1H -спектроскопических исследований синтезированных соединений представлены в таблице.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) регистрировали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя ТМС и CFCl_3 в качестве внутренних стандартов.

2-Нитро-N-(2-метоксигексафторпропил)анилин (2а) и 2-нитро-N-(2-этоксигексафторпропил)анилин (2б). Растворяли 20–30 мг натрия в 5 мл безводного метанола или этанола и прибавляли этот раствор к смеси 5.72 г (0.02 моль) соединения 1. Перемешивали 4 ч в случае 2б. Растворитель упаривали в вакууме, остаток смешивали с 10 мл 2 % раствора уксусной кислоты, фильтровали и промывали водой на фильтре. Полученный таким образом с практически количественным выходом продукт был годен для дальнейших синтезов. Для получения аналитически чистого образца продукт кристаллизовали из гексана.

2-Нитро-N-(2Н-гексафторпропил)анилин (2в). К суспензии 2 г (0.031 моль) безводного формиата натрия в 30 мл свежеперегнанного ДМФА при интенсивном перемешивании добавили при 70 °С в один прием 5.72 г (0.02 моль) соединения 1. Перемешивали при 70–90 °С до прекращения выделения углекислого газа (около 20 мин). Вылили в 150 мл воды, подкислили 10 %-й HCl до pH 1–2, выпавшие кристаллы экстрагировали кипящим гексаном, растворитель упарили, остаток кристаллизовали из гексана, с фильтрацией горячего раствора через слой силикагеля толщиной 0.5 см.

N-Полифторалкил-орто-фенилендиамин (4а–в). *Общая методика.* К суспензии свежеприготовленного никеля Ренея (из 2 г ≈ 30 % сплава Ренея) в 20 мл метанола добавляли раствор 0.02 моль соединения 2а–в в 80 мл метанола, предварительно подогрев для полного растворения до 40–45 °С. Колбу вакуумировали и заполняли водородом. Реакционную смесь перемешивали при 30–35 °С. За протеканием реакции следили методом ТСХ, время восстановления — около 4 ч. Катализатор быстро отфильтровывали, метанол упарили, остаток кристаллизовали из гексана.

N-Полифторалкилбензимидазолы (5а–в). *Общая методика.* К раствору 0.01 моль соединения 2а–в в 15 мл триэтилортоформиата добавляли 30–40 мг *пара*-толуолсульфокислоты, реакционную смесь кипятили 6 ч с обратным холодильником, затем медленно в течение 2 ч отгоняли этанол и частично триэтилортоформиат, пока объем реакционной смеси не уменьшился до 5–6 мл. Остаток смешали с 20 мл воды и 50 мл гексана, перемешали и перенесли в делительную воронку. Гексановый слой отделили и промыли 5 %-м раствором соды (30 мл) и водой (3 $\times$ 100 мл), сушили MgSO_4 . После упаривания растворителя целевой продукт очищали перегонкой в вакууме для 5а,б или выделяли хроматографически в случае 5в (SiO_2 , Kieselgel MN-60, элюент — хлористый метилен : гексан 3:1, $R_f \approx 0.45$).

Этиловый эфир N-(2Н-гексафторпропиламинофенил) формамидиновой кислоты (6). К раствору 0.01 моль соединения 2в в 15 мл триэтилортоформиата добавляли 30–40 мг *пара*-толуолсульфокислоты и реакционную смесь кипятили 30 мин с обратным холодильником. Охладили и добавили 20 мл воды и 50 мл гексана, перемешали и перенесли в делительную воронку. Гексановый слой отделили и промыли 5 %-м раствором HCl (50 мл), 5 %-м раствором соды (30 мл) и водой (3 $\times$ 100 мл), сушили MgSO_4 . После упаривания растворителя целевой продукт очищали фракционной перегонкой в вакууме.

2-(N-2-метоксигексафторпропиламино)фенилизотиоцианат (7а) и 2-(N-2-этоксигексафторпропиламино)фенилизотиоцианат (7б). К перемешиваемому раствору 0.003 моль соединения 2а или 2б в 5 мл диоксана прибавили 0.7 г (0.005 моль) тиофосгена. Затем постепенно прикапывали при перемешивании в течение 20 мин раст-

Характеристики и результаты ЯМР ¹Н-спектроскопии синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм.рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %			Спектр ЯМР ¹ Н δ, м.д.; J, Гц	Спектр ЯМР ¹⁹ F
					C	H	N		
2a	95	74–76		C ₁₀ H ₈ F ₆ N ₂ O ₃	<u>37.67</u> 37.75	<u>2.37</u> 2.53	<u>9.08</u> 8.80	3.61 (3H, с, CH ₃), 6.95–7.13 (1H, м, H _{аром}), 7.45–7.56 (2H, м, H _{аром}), 8.22–8.25 (1H, м, H _{аром}), 8.89 (1H, с, NH)	–76.2 (6F, с, CF ₃)
2б	95	37–39		C ₁₁ H ₁₀ F ₆ N ₂ O ₃	<u>39.91</u> 39.77	<u>2.89</u> 3.03	<u>8.51</u> 8.43	1.33 (3H, т, J=7, CH ₃), 3.82 (2H, кв, J=7, CH ₂), 6.95–7.11 (1H, м, H _{аром}), 7.55–7.57 (2H, м, H _{аром}), 8.22–8.25 (1H, м, H _{аром}), 8.90 (1H, с, NH)	–76.3 (6F, с, CF ₃)
2в	56	75–76		C ₉ H ₆ F ₆ N ₂ O ₂	<u>37.52</u> 37.52	<u>2.17</u> 2.10	<u>9.51</u> 9.72	4.75 (1H, м, (CF ₃) ₂ CH), 6.98–7.13 (2H, м, H _{аром}), 7.54–7.58 (1H, м, H _{аром}), 8.23–8.26 (1H, м, H _{аром}), 8.47 (1H, уш.д, NH).	–74.0 (6F, д, J=7, CF ₃)
4a	82	47–49		C ₁₀ H ₁₀ F ₆ N ₂ O	<u>41.54</u> 41.68	<u>3.37</u> 3.50	<u>9.64</u> 9.72	3.55 (3H, с, CH ₃), 3.90 (2H, с, NH ₂), 4.42 (1H, с, NH), 6.71–6.79 (2H, м, H _{аром}), 6.93–7.06 (1H, м, H _{аром}), 7.12–7.25 (1H, м, H _{аром})	–73.8 (6F, с, CF ₃)
4б	81	39–41		C ₁₁ H ₁₂ F ₆ N ₂ O	<u>43.50</u> 43.72	<u>3.85</u> 4.00	<u>8.93</u> 9.27	1.36 (3H, т, J =7, CH ₃), 3.84 (2H, кв, J=7, CH ₂), 3.98 (2H, с, NH ₂), 4.22 (1H, с, NH), 6.72–6.80 (2H, м, H _{аром}), 6.94–7.08 (1H, м, H _{аром}), 7.12–7.23 (1H, м, H _{аром})	–73.7 (6F, с, CF ₃)
4в	80	37–38	65–67 (1)	C ₉ H ₈ F ₆ N ₂	<u>42.10</u> 41.87	<u>3.25</u> 3.12	<u>10.93</u> 10.85	3.52 (2H, с, NH ₂), 3.78 (2H, уш.д, NH), 4.50 (1H, м, (CF ₃) ₂ CH), 6.75–6.80 (3H, м, H _{аром}), 6.94–7.08 (1H, м, H _{аром})	–73.2 (6F, д, J=7, CF ₃)
5a	82		110–112 (10)	C ₁₁ H ₈ F ₆ N ₂ O	<u>44.25</u> 44.31	<u>2.49</u> 2.70	<u>9.48</u> 9.39	3.61 (3H, с, CH ₃), 7.36–7.43 (2H, м, H _{аром}), 7.65–7.69 (1H, м, H _{аром}), 7.83–8.90 (1H, м, H _{аром}), 8.04 (1H, с, CH)	–73.8 (6F, с, CF ₃)
5б	70		120–122 (10)	C ₁₂ H ₁₀ F ₆ N ₂ O	<u>46.25</u> 46.16	<u>2.98</u> 3.23	<u>8.95</u> 8.97	1.37 (3H, т, J=7, CH ₃), 3.74 (2H, кв, J=7, CH ₂), 7.25–7.31 (2H, м, H _{аром}), 7.72–7.77 (1H, м, H _{аром}), 7.81–7.85 (1H, м, H _{аром}), 8.02 (1H, с, CH)	–72.9 (6F, с, CF ₃)
6	80		78–80 (1)	C ₁₂ H ₁₂ F ₆ N ₂ O	<u>46.03</u> 45.87	<u>4.05</u> 3.85	<u>8.77</u> 8.91	1.39 (3H, д, J=7, CH ₃), 4.32 (2H, кв, J=7, CH ₂), 4.50 (1H, м, (CF ₃) ₂ CH), 5.20 (1H, уш.д, NH), 6.73–6.81 (1H, м, H _{аром}), 6.87–7.01 (2H, м, H _{аром}), 7.08–7.17 (1H, м, H _{аром}), 7.85 (1H, уш.с, N=CH)	–73.6 (6F, д, J=7, CF ₃)
7a	68		110–111 (1)	C ₁₁ H ₈ F ₆ N ₂ OS	<u>40.03</u> 40.01	<u>2.15</u> 2.44	<u>8.57</u> 8.48	3.45 (3H, с, CH ₃), 5.77 (1H, с, NH), 6.95–7.13 (1H, м, H _{аром}), 7.23–7.36 (2H, м, H _{аром}), 7.62–7.75 (1H, м, H _{аром})	–71.9 (6F, с, CF ₃)
7б	70		118–120 (1)	C ₁₂ H ₁₀ F ₆ N ₂ OS	<u>42.03</u> 41.87	<u>2.85</u> 2.93	<u>8.17</u> 8.14	1.31 (3H, т, J=7, CH ₃), 3.80 (2H, кв, J=7, CH ₂), 5.90 (1H, с, NH), 6.99–7.19 (1H, м, H _{аром}), 7.25–7.77 (2H, м, H _{аром}), 7.61–7.65 (1H, м, H _{аром})	–71.8 (6F, с, CF ₃)

Соединение	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$ (мм.рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %			Спектр ЯМР ^1H δ , м.д.; J , Гц	Спектр ЯМР ^{19}F
					C	H	N		
8a	72	37–38	128–130 (20)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$	$\frac{40.03}{40.15}$	$\frac{2.55}{2.36}$	$\frac{14.17}{14.05}$	3.61 (3H, с, CH_3), 7.41–7.45 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 7.55–7.56 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 7.70–7.75 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 8.12–8.19 (1H, м, $\text{H}_{аром}$)	–73.2 (6F, с, CF_3)
8б	71	45–47	93–96 (1)	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$	$\frac{42.03}{42.18}$	$\frac{2.75}{2.90}$	$\frac{13.37}{13.42}$	1.40 (3H, т, $J=7$, CH_3), 3.78 (2H, кв, $J=7$, CH_2), 7.40–7.44 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 7.55–7.56 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 7.71–7.71 (1H, м, $\text{H}_{аром}$), 8.12–8.19 (1H, м, $\text{H}_{аром}$)	–72.8 (6F, с, CF_3)

вор 1.27 г (0.012 моль) Na_2CO_3 в 10 мл воды и перемешивали реакционную смесь еще 30 мин. Добавили 10 мл воды и 40 мл гексана и перенесли в делительную воронку. Органический слой отделили, промыли водой (3×30 мл), сушили MgSO_4 . После удаления растворителя продукт очищали перегонкой в вакууме.

N-Полифторалкилбензотриазолы (8a-в). *Общая методика*. К перемешиваемому раствору 0.003 моль соединения 2a-в в смеси 2 мл уксусной кислоты и 5 мл 20 %-й HCl прикапывали при 0–5 $^\circ\text{C}$ раствор 0.35 г (0.005 моль) NaNO_2 в 3 мл воды. Перемешивали 1 ч при комнатной температуре, продукт экстрагировали гексаном (3×30 мл), промыли водой (3×100 мл), сушили MgSO_4 . После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме (8a,б) или кристаллизовали из гексана (8в).

РЕЗЮМЕ Розроблено метод синтезу нових похідних бензімідазолу та бензотриазолу, що містять у атома азоту об'ємні фторовані групи $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ та $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OR}$, виходячи з доступного *o*-нітрофеніліміна гексафтороацетону.

SUMMARY. The synthetic method to obtain new benzotriazole and benzimidazole derivatives containing at the nitrogen atom bulky fluorinated groups ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ and $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OR}$) was developed based on available *o*-nitrophenylimine of hexafluoroacetone.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Sokolenko T.M., Bezdu-dnii A.V. // J. Fluorine Chem. -2005. -**126**, № 9–10. -P. 1342–1346.
2. Petko K.I., Yagupolskii L.M. // Synth. Commun. -2006. -**36**, № 14. -P. 1967–1972.
3. Petko K.I., Kot S.Y., Yagupolskii L.M. // J. Fluorine Chem. -2008. -**129**, № 11–12. -P. 1119–1123.
4. Петко К.И., Кот С.Ю., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -2010. -**46**, № 4. -С. 555–559.
5. Соколенко Т.М., Ягупольский Л.М., Петко К.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2009. -№ 4. -С. 550–556.
6. Petko K.I., Kot S.Y., Yagupolskii L.M. // J. Fluorine Chem. -2008. -**129**, № 4. -P. 301–306.
7. Петко К.И., Воробей В.Н., Гутков А.В., Чернега А.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -2013. -№ 8. -С. 1259–1266.
8. Ishikawa N., Kitazume T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1973. -**46**, № 10. -P. 3260–3263.
9. Зейфман Ю.В., Гамбарян М.П., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1965. -№ 3. -P. 450–456.
10. Зейфман Ю.В., Кнунянц И.Л. // Докл. АН СССР. -1963. -**153**, № 8. -С. 1334–1337.
11. Petrov V.A., Marshall W., Dooley R. // J. Fluorine Chem. -2014. -**167**, № 1. -P. 159–165.
12. Petrov V.A., Marshall W. // Ibid. -2013. -**156**, № 2. -P. 262–267.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 19.02.2015

В.М.Головатюк, Ю.В.Безуглий, В.І.Кашковський

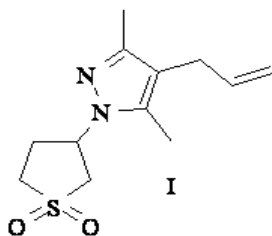
СИНТЕЗ НОВИХ НЕНАСИЧЕНИХ ПОХІДНИХ 1-ФЕНІЛ-3,5-ДИМЕТИЛПІРАЗОЛУ РЕАКЦІЯМИ КРОС-МЕТАТЕЗИСУ

Реакціями крос-метатезису між 4-аліл-1-феніл-3,5-диметилпіразолом та різними функціоналізованими олефінами, які були проведені за допомогою рутенійкарбенового каталізатору Граббса–Ховейди, вперше синтезовано низку нових функціоналізованих ненасичених похідних 1-феніл-3,5-диметилпіразолу. Отримані продукти крос-метатезису, згідно із прогнозом біологічної активності сполук, зробленим за програмою Prediction of Activity Spectra for Substances, з високою ймовірністю можуть бути протизапальними засобами; інгібіторами інсуліну, 5-O-(4-кумароїл)-D-хінат 3'-монооксигенази; CYP2J субстратами та посилювачами експресії гену HMGCS2.

ВСТУП. Проблема пошуку шляхів синтезу нових піразоловмісних похідних не тільки не втратила актуальності, а набуває ще більшого значення з точки зору одержання нових потенційно біологічно активних речовин. Це, насамперед, зумовлено широкою низкою практично корисних біологічних властивостей, що виявлені у великій кількості похідних даного класу гетероциклічних систем. Завдяки цьому такі піразоли знаходять широке застосування в біології, медицині та сільському господарстві. Вони використовуються в якості спазмолітичних [1], протизапальних [2], знеболювальних [3], антистресових [4] засобів, похідні піразолів мають антибактеріальні [5], протигіперглікемічні [6], протипухлинні [7] властивості, а також проявляють гербіцидну [8] та інсектицидну [9] дію.

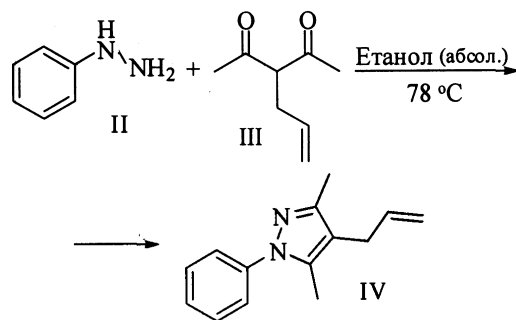
Реакції крос-метатезису, як унікальний та потужний метод модифікації органічних сполук, є сучасним і перспективним шляхом отримання нових функціоналізованих ненасичених похідних піразолів. Раніше ми повідомляли [10] про одержання нових ненасичених похідних піразолу шляхом функціоналізації реакціями крос-метатезису 4-аліл-1-(1,1-діоксидотетрагідро-3-тієніл)-3,5-диметилпіразолу (1).

У літературі відсутні відомості про можливість проведення реакцій крос-метатезису з похідними фенілпіразолів. Проте продукти такої взаємодії можуть мати низку корисних властивостей. На-



ми був зроблений попередній прогноз імовірної біологічної активності низки фенілпіразолів, які можуть бути синтезовані даною реакцією. Згідно з результатами комп'ютерних розрахунків, зроблених за допомогою комп'ютерної програми Prediction of Activity Spectra for Substances, такі сполуки можуть виявитись протизапальними засобами, інгібіторами інсуліну та 5-O-(4-кумароїл)-D-хінат 3'-монооксигенази, CYP2J субстратами та здатними посилювати експресію гену HMGCS2, що кодує мітохондріальний фермент 3-гідроксо-3-метилглутарил-КоА-синтазу.

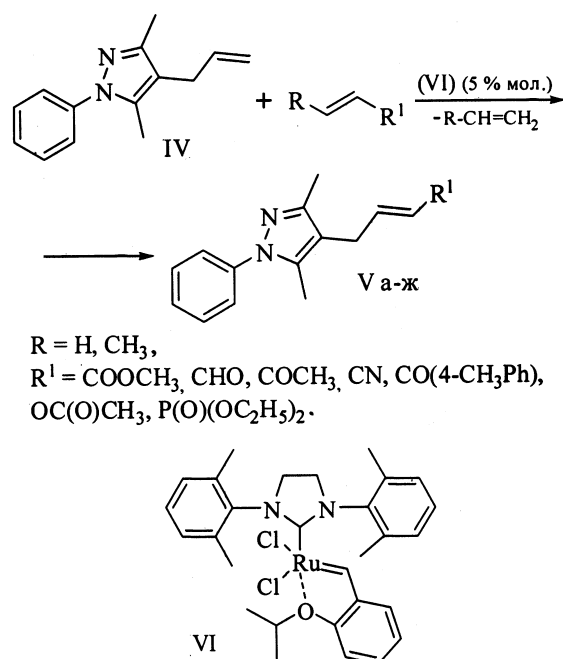
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для вивчення можливостей отримання нових 4-заміщених 1-феніл-3,5-диметилпіразолів взаємодією фенілгідазину (II) з 3-алілацетилацетоном (III) у розчині абсолютного спирту при температурі 78 °C впродовж 4 год синтезовано 4-аліл-1-феніл-3,5-диметилпіразол (IV):



Структуру діазолу (IV) підтверджено даними спектроскопії ЯМР ^1H та елементного аналізу.

Сполуку IV вводили в реакцію крос-метатезису за допомогою рутенійкарбенового каталіза-

тору Граббса–Ховейди (VI), при чому в якості крос-партнерів обрано олефіни з такими функціональними групами, які при необхідності в подальшому можуть бути перетворені в карбоксильні, фосфонатні, аміно- та спиртові групи, що є поширеними в молекулах біологічно активних речовин. Результати функціоналізації піразолу (IV) реакціями крос-метатезису за наведеною нижче схемою представлено в табл. 1.



Реакції метатезису проводили в атмосфері сухого аргону, у розчинах сухого дихлорометану при температурі 42 °С впродовж 12 год, при застосуванні рутенієвого каталізатору Граббса–Ховейди (VI) в кількості 5 % мол. відносно вихідного субстрату — піразолу (IV).

Продукти метатезису відділяли від каталізатора методом колонкової хроматографії (носії — силікагель, елюент — дихлорометан : гексан (1:1)). Структури та чистота синтезованих похідних (Va–ж) підтверджені за допомогою методу спектроскопії ЯМР 1H та елементного аналізу. Відсутність у спектрах ЯМР 1H речовин Va–ж сигналів алільних протонів, характерних для вихідної сполуки IV в області 5.00 та 5.84 м.ч., і поява сигналів двох вінільних протонів при 5.00–6.50 та 6.40–7.50 м.ч. з константами взаємодії 15.50–16.50 Гц свідчить про утворення продуктів крос-метатезису, а також про те, що

Т а б л и ц я 1

Продукти і виходи реакцій крос-метатезису *

Крос-партнер	Продукт реакції	Вихід, %
		81
		75
		41
		79
		68
		73
		79

* Вихідною є сполука IV (піразол).

сполуки Va–ж є виключно E-ізомерами [11].

Прогнозування фармакологічної активності сполук Va–ж проведено за допомогою комп'ютерної програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). За прогнозом, серед синтезованих речовин з високою вірогідністю можуть бути виявлені сполуки з корисними фармакологічними властивостями (табл. 2).

Сpektри ЯМР 1H записані на приладі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц у розчинах $CDCl_3$, внутрішній стандарт — ТМС. Вихідний 3-алілацетилацетон синтезовано за методикою [12], каталізатор Граббса–Ховейди (VI) — за методикою [13].

Т а б л и ц я 2

Розрахована біологічна активність похідних 1-феніл-3,5-диметилпіразолу

Сполука	Вид біологічної дії (Pa) та вихід продуктів, %				
	Проти-запальна дія	Інгібітор інсуліну	Інгібітор 5-О-(4-кумароїл)-D-хінат 3'-монооксигенази	Посилювач експресії гену HMGCS2	СУР2J субстрат
V а	74.4	70.7	58.4	73.8	51.3
б	69.4	63.8	62.2	80.0	77.0
в	61.0	72.5	60.8	81.6	49.3
г	80.0	71.6	63.8	77.0	57.1
д	77.0	73.5	56.1	74.3	53.0
е	75.9	61.2	67.7	69.0	47.1
ж	32.1	—	49.6	61.0	—

4-аліл-1-феніл-3,5-диметил-1H-піразол (IV).

До розчину 10.8 г (0.1 моль) свіжоперегнаного фенілгідазину в 50 мл абсолютного етилового спирту додавали 14.0 г (0.1 моль) 3-алілацетилацетону, реакційну суміш кип'ятили протягом 4 год і залишили на 20 год за нормальних умов. Далі спирт упарювали при зниженому тиску, залишок очищали методом колонкової хроматографії (носій — силікагель, елюент — ацетонітрил : бензен (1:4). Після упарювання елюата в вакуумі отримали світло-жовтий маслоподібний продукт масою 16.3 г, з виходом 76.8 %.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.19 (3H, c), 2.22 (3H, c), 3.15 (2H, д), 5.00 (2H, м), 5.84 (1H, м), 7.39 (5H, м).

Знайдено, %: C 79.16, H 7.57. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Розраховано, %: C 79.21, H 7.60.

Загальний метод синтезу диметилпіразолопохідних (V а–ж) реакціями крос-метатезису. У колбу Шленка вносили 0.3 г (1.4 ммоль) вихідного піразолу IV, додавали 10 мл дегазованого дихлорометану та 2.8 ммоль (двократний мольний надлишок) відповідного крос-партнеру, після чого вводили 0.025 г (0.042 ммоль) каталізатору (VI). Реакційну суміш нагрівали при температурі 42 °C в атмосфері сухого аргону впродовж 12 год. Далі відділяли каталізатор за допомогою колонкової хроматографії (носій — силікагель, елюент — дихлорометан: гексан (1:1). Елюат упарювали при зниженому тиску, внаслідок чого отримували в усіх випадках олієподібні продукти темного кольору. Виходи продуктів

ктів синтезу наведено в табл. 1.

Метил-(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл) бут-2-еноат (V а). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.19 (3H, c), 2.22 (3H, c), 3.32 (2H, д), 3.72 (3H, c), 5.75 (1H, д), 7.03 (1H, м), 7.41 (1H, т), 7.45 (2H, т), 7.46 (2H, д).

Знайдено, %: C 71.04, H 6.67. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Розраховано, %: C 71.09, H 6.71.

(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл) бут-2-еналь (V б). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.23 (3H, c), 2.28 (3H, c), 3.44 (2H, д), 6.04 (1H, д), 6.83 (1H, м), 7.34 (1H, т), 7.45 (4H, м), 9.49 (1H, д).

Знайдено, %: C 74.95, H 6.68. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Розраховано, %: C 74.97, H 6.71.

(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл) бут-2-енонітрил (V в). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.21 (3H, c), 2.24 (3H, c), 3.52 (2H, д), 5.35 (1H, д), 6.43 (1H, м), 7.38–7.43 (5H, м).

Знайдено, %: C 75.88; H 6.34. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Розраховано, %: C 75.92; H 6.37.

(E)-5-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)-пент-3-ен-2-он (V з). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.25 (3H, c), 2.27 (3H, c), 2.33 (3H, c), 3.41 (2H, д), 6.03 (1H, д), 6.82 (1H, м), 7.38 (1H, т), 7.49 (4H, м).

Знайдено, %: C 75.52; H 7.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Розраховано, %: C 75.56; H 7.13.

(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)-1-(4-метилфеніл) бут-2-ен-1-он (V д). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.09 (3H, c), 2.15 (3H, c), 2.31 (3H, c), 3.04 (2H, д), 5.71 (1H, м), 7.11 (1H, м), 7.15 (7H, м), 7.71 (2H, д).

Знайдено, %: C 79.93; H 6.68. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Розраховано, %: C 79.97; H 6.71.

(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл) бут-2-ен-1-ілацетат (V е). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1.98 (3H, c), 2.12 (3H, c), 2.20 (3H, c), 3.09 (2H, д), 4.46 (2H, д), 5.48 (1H, м), 5.76 (1H, м), 7.21 (1H, т), 7.35 (4H, м).

Знайдено, %: C 71.78; H 7.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Розраховано, %: C 71.81; H 7.09.

Диетил[(2E)-4-(3,5-диметил-1-феніл-1H-піразол-4-іл) бут-2-ен-1-іл]фосфонат (V ж). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1.28 (6H, т), 2.17 (3H, c), 2.20 (3H, c), 2.51 (2H, д), 3.13 (2H, д), 4.06 (4H,

к), 5.39 (1H, м), 5.64 (1H, м), 7.36 (1H, т), 7.38 (4H, м).
Знайденно, %: С 62.92; Н 7.47. $C_{19}H_{27}N_2O_3P$.
Розраховано, %: С 62.97; Н 7.51.

ВИСНОВКИ. Вперше встановлено можливість застосування реакцій кросс-метатезису для введення в молекулу алілфенілпіразолу (IV) замісників з різними функціональними групами. Реакціями кросс-метатезису з рутенієвим катализатором Граббса III покоління синтезовано низку нових ненасичених похідних 1-феніл-3,5-диметил-1H-піразолу з різними функціональними групами. Встановлено, що синтезовані речовини, згідно з результатами розрахунків, зроблених за допомогою комп'ютерної програми Prediction of Activity Spectra for Substances, з високою ймовірністю можуть проявляти біологічну активність.

РЕЗЮМЕ. Реакциями кросс-метатезиса между 4-аллил-1-фенил-3,5-диметилпиразолом и разными функционализированными олефинами, которые были проведены с рутенийкарбеновым катализатором Граббса-Ховейды, впервые синтезирован ряд новых функционализированных ненасыщенных производных 1-фенил-3,5-диметилпиразола. Полученные продукты кросс-метатезиса, согласно прогнозу биологической активности соединений, сделанному с помощью программы Prediction of Activity Spectra for Substances, с высокой степенью вероятности могут быть противовоспалительными препаратами; ингибиторами инсулина, 5-O-(4-кумароил)-D-хинат 3'-монооксигеназы; CYP2J субстратами и усилителями экспрессии гена HMGCS2.

SUMMARY. A series of the new functionalized unsaturated 1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole derivatives via cross-metathesis reactions between 4-allyl-1-phenyl-3,5-

dimethylpyrazole and various functionalized olefins was synthesized for the first time. These transformations were carried out using ruthenium containing Grubbs-Hoveyda catalyst. According to prognosis of biological activity via Prediction of Activity Spectra for Substances program cross-metathesis products obtained may be antiinflammatory, insulysin inhibitor, 5-O-(4-coumaroyl)-D-quinat 3'-monooxygenase inhibitor, CYP2J substrate, HMGCS2 expression enhancer.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sugimoto N., Watanabe H., Ide A. // Tetrahedron. -1960. -**11**, № 4. -P. 231—233.
2. Hannah J., Kelly K., Patchett A. et al. // J. Med. Chem. -1975. -**18**, № 2. -P. 168—172.
3. Fink B.E., Mortensen D.S., Stauffer S.R. et al. // Chemistry and Biology. -1999. -**6**, № 4. -P. 205—219.
4. Manikannana R., Venkatesana R., Muthusubramaniana S. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2010. -**20**, № 23. -P. 6920—6924.
5. Stauffer S.R., Huang Y.R., Aron Z.D. et al. // Bioorg. Med. Chem. -2001. -**9**, № 1. -P. 151—161.
6. Stauffer S.R., Coletta C.J., Tedesco R. et al. // J. Med. Chem. -2000. -**43**, № 26. -P. 4934—4947.
7. Abdel-Aziz M., Abuo-Rahma G.A., Hassan A.A. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2009. -**44**, № 9. -P. 3480—3487.
8. Lawrence J.F., Panopio L.G., McLeod H.A. // J. Agric. Food Chem. -1981. -**29**, № 4. -P. 887—889.
9. Wilson B.H. // J. Econ. Entomol. -1968. -**61**. -P. 1764.
10. Головатюк В.М., Безуглий Ю.В., Каишковський В.І. // Доп. НАН України. -2012. -**7**. -P. 121—127.
11. Michrowska A., Bieniek M., Kim M. // Tetrahedron. -2003. -**59**, № 25. -P. 4525—4531.
12. Meyer R., Hauser Ch. // J. Org. Chem. -1960. -**25**, № 2. -P. 158—163.
13. Matsugi M., Curran D.P. // Ibid. -2005. -**70**, № 5. -P. 1636—1642.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшла 24.03.2015

УДК УДК 54-126 : 678.746.2 : 547.236

О.Г.Пурикова, О.П.Григорьева, А.М.Файнлейб

**ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАВ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛ/ПОЛИЦИАНУРАТНЫХ POLYHIPEs**

Методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии смоделирована химическая структура ряда промышленных поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в качестве стабилизаторов при изготовлении высококонцентрированных обратных эмульсий для темплатного синтеза на их основе пен типа polyHIPEs, каркас которых сформирован из полистирол/полициануратных (ПС/ПЦ) взаимодействующих полимерных сеток (ВПС). Для стабилизации обратных эмульсий состава стирол/диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ)/дициановый эфир бисфенола Е (ДЦБЕ) взяты смеси ПАВ₁/ПАВ₂ (ПАВ₁ — Hypermer 2296, ПАВ₂ — промышленные Hypermer B246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60, Hypermer 1083, Span 40, Span 60 и Span 80. Методами СЭМ, ДСК, ТГА, а также по результатам механических испытаний установлено, что наилучшим комплексом свойств — пористой структурой, термо- и термоокислительной стабильностью, теплофизическими свойствами и механической прочностью — обладали П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs, синтезированные в присутствии пары ПАВ₁/ПАВ₂, где в качестве ПАВ₂ использовали Hypermer B246E и Hypermer A60.

ВВЕДЕНИЕ. Пены polyHIPEs — polymerized high internal phase emulsions, то есть полимеризованные высококонцентрированные эмульсии, получаемые эмульсионным темплатным синтезом [1]. Этот новый класс пен обладает по сравнению с традиционными пенами уникальной по организации и упорядоченности пористой структурой, что обусловлено методом их получения, и высокой удельной поверхностью. Для пен polyHIPEs характерна высокая степень взаимосвязанности пор, пористость может достигать 99 % об., а плотность находится в пределах 0.1—0.3 г/см³ [2]. Благодаря таким морфологическим характеристикам материалы на основе polyHIPEs обладают хорошей пропускной способностью, а также высокой способностью адсорбировать и удерживать вещества. Эти свойства polyHIPEs позволяют использовать их в тканевой инженерии в качестве матриц для роста трехмерных клеточных структур, термоизоляторов, в колоночной хроматографии. Их успешно применяют как реакционно-способные подложки, разделительные мембраны, матрицы контролируемого высвобождения реагента, чувствительные и “smart” материалы, темплаты для получения пористой керамики, пористого углерода [1—3].

Наиболее распространенный тип эмульсии для синтеза polyHIPEs — это обратная эмульсия

типа вода-в-масле (в/м) [3]. Для получения обратной высококонцентрированной эмульсии водную фазу (водный раствор электролита) диспергируют в так называемой масло-фазе (неполярная среда), содержащей органический мономер (или смесь мономеров), сшивающий агент, инициатор полимеризации и прочее, используя высокоскоростные мешалки. В результате водная фаза в виде капель микронных размеров равномерно распределяется в масло-фазе, при этом водная фаза является внутренней, а органическая — внешней. Далее проводят полимеризацию мономеров во внешней фазе полученной эмульсии, а капли внутренней дисперсной (водной) фазы HIPE, на которых формируется полимерный каркас polyHIPE, играют роль так называемого порожденного шаблона (или темплата). В процессе синтеза под воздействием капиллярных сил, действующих в системе тонких мономерных пленок, капли дисперсной фазы деформируются и принимают форму многогранников, а в полимерной пленке, формирующейся на поверхности этих капель, образуются многочисленные разновеликие отверстия (поры сообщенности). По окончании реакции из сформированного пористого полимерного каркаса polyHIPE удаляют дисперсную фазу (испарением или экстракцией).

Большое значение при изготовлении стаби-

льной эмульсии имеет выбор подходящего стабилизатора — поверхностно-активного вещества (ПАВ). Известно, что для получения эмульсии типа в/м необходимо ПАВ со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), равным $\approx 4-6$ [4]. Как правило, используемые ПАВ имеют неионогенную природу, а именно, не диссоциируют в воде. По своей структуре ПАВ должны отвечать правилу Банкрофта: жидкость, в которой поверхностно-активное вещество лучше растворяется, формирует внешнюю непрерывную фазу [5]. Однако химическая структура большинства промышленных ПАВ — это закрытая и запатентованная информация, недоступная для исследователей, что крайне затрудняет разработку эффективных рецептур при синтезе polyHIPEs с приемлемым комплексом физико-химических свойств.

Цель данной работы — расшифровать химическую структуру ряда промышленных ПАВ, применяя компьютерное моделирование и методы ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии, а также синтезировать серию полистирол/полициануратных polyHIPEs с использованием выбранных ПАВ и сравнить их эффективность и влияние на комплекс физико-химических свойств полученных polyHIPEs.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изучения химической структуры и последующего использования при синтезе серии образцов polyHIPEs отобран ряд следующих промышленных ПАВ: в качестве ПАВ₁ — Hypermer 2296 (ГЛБ = 4.9), ПАВ₂ — Hypermer B246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60 (ГЛБ = 6.0); Hypermer 1083 (ГЛБ = 5.0), Span 40 (ГЛБ = 6.5), Span 60 (ГЛБ = 4.7) или Span 80 (ГЛБ = 4.8). Соотношение ПАВ₁/ПАВ₂ выбрано таким образом, чтобы для данной смеси величина смесового ГЛБ составила 4.8–5.0.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 27 в области волновых чисел $4000-450\text{ см}^{-1}$ (2.5–17 мкм), с разрешением 4 см^{-1} , относительная погрешность измерений составила $<2\%$. ^1H ЯМР-спектры растворов ПАВ записывали на приборе Bruker Avance DRX 500 при частоте 500 МГц в CDCl_3 при 25°C . Внутренним стандартом служил тетраметилсилан. СЭМ-микрофотографии выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1530, оснащенного высоковакуумной колонкой Gemini ($p \approx 10^{-10}$ мм рт.ст.). Для

получения микрофотографий на скол образца наносили Pd/Au толщиной ~ 4 нм, используя Cressington 208 HR sputter-coater для достижения необходимой проводимости. Характеристики пористой структуры полимерных пен определяли по микрофотографиям образцов с помощью программы ImageJ. Теплофизические свойства образцов ПАВ и polyHIPEs изучали, используя DSC Q2000; нагревание образцов массой ~ 10 мг проводили в температурном диапазоне от 25 до 260°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Середину эндотермического перехода на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_p=f(T)$ принимали за температуру стеклования (T_g) образца. Устойчивость образцов к термической (в азоте) и термоокислительной деструкции устанавливали методом ТГА на приборе TGA Q 500 при скорости нагрева образцов $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исходными мономерами были стирол (С), диметакрилат триэтиленгликоля (ДМАТЭГ) и диглицидиловый эфир бисфенола Е.

Образцы П(С-ДМАТЭГ) polyHIPEs синтезировали следующим образом. Вначале получали высококонцентрированную обратную эмульсию (HIPE). Для этого в колбу с масло-фазой (С/ДМАТЭГ = 42/58 % мас.) при интенсивном перемешивании ($v = 1300$ об/мин, $\tau = 10$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$) прикапывали водную фазу (раствор электролита CaCl_2 , концентрация $k \approx 0.53$ % мас.), соотношение в/м = 80/20 % об. Инициатором сополимеризации стирола с ДМАТЭГ был 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН, $k \approx 0.36$ % мас.). Для стабилизации полученной высококонцентрированной обратной С/ДМАТЭГ эмульсии применяли ПАВ₁ марки Hypermer 2296 с ГЛБ ≈ 4.9 ($k \approx 25$ % мас. по отношению к смеси С/ДМАТЭГ). Затем эмульсию выливали в цилиндрические полипропиленовые формы и помещали в термощкаф, где при 75°C в течение 24 ч осуществлялся темплатный синтез (в качестве “темплата” или “шаблона” выступали мелкодисперсные капли водной фазы) полимерного каркаса polyHIPEs состава П(С-ДМАТЭГ). Затем образцы пены polyHIPE сушили при 100°C до постоянной массы.

При синтезе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs масло-фаза исходной эмульсии состояла из трех мономеров (С+ДМАТЭГ)/ДЦБЕ = 95/5 % мас., также в масло-фазу был добавлен ПАВ₂ и комплексный катализатор (ацетилаце-

тонат кобальта, $\text{Co}(\text{acac})_2$, 0.02 phg и нонилфенол, НФ, 10.0 phg на количество ДЦБЕ) для ускорения процесса синтеза полициануратной сетки из ДЦБЕ. Синтез данных polyHIPEs состоял из двух этапов: на первом по методике, описанной выше, проведен темплатный синтез полимерного каркаса polyHIPEs состава поли(С-ДМАТЭГ); на втором — синтез полициануратной (ПЦ) сетки внутри сформированной П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE путем нагрева образцов при температуре от 25 до 250 °С со скоростью 0.5 °С/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ ИК-спектров образцов ПАВ позволил определить химическую структуру и основные функциональные группы, присутствующие в их структуре (рис. 1). Так, для образцов ПАВ марки Span 40—Span 80 полосы поглощения в области 3005—2851 и 1418—1377 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям, соответственно, связей С—Н алканов. Широкая полоса поглощения с максимумом при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям гидроксильных групп остатка сорбитола в полимерных молекулах образцов Span. Кроме того, появление этой полосы может свидетельствовать о межмолекулярных водородных связях между молекулами воды и ОН-группами ПАВ [6]. Полоса в области 1735—1742 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О сложноэфирной группы остатка молекулы жирной кислоты в молекулах ПАВ. Для образца Span 80 отсутствует полоса, отвечающая за колебания связи С=C в фрагменте моноолеиновой кислоты, участвующей в образовании данного ПАВ. Из литературных данных известно, что интенсивность колебаний С=C связи алкенов снижается при увеличении симметрии замещающих радикалов [6, 7].

В ИК-спектрах всех образцов ПАВ марки Нурмер (рис. 1, б) присутствуют те же основные полосы поглощения, что и в спектрах образцов Span. Можно заключить, что в молекулах образцов ПАВ марки Нурмер находятся те же функциональные группы, что и в молекулах образцов Span, которые придают молекулам ПАВ дефильные свойства.

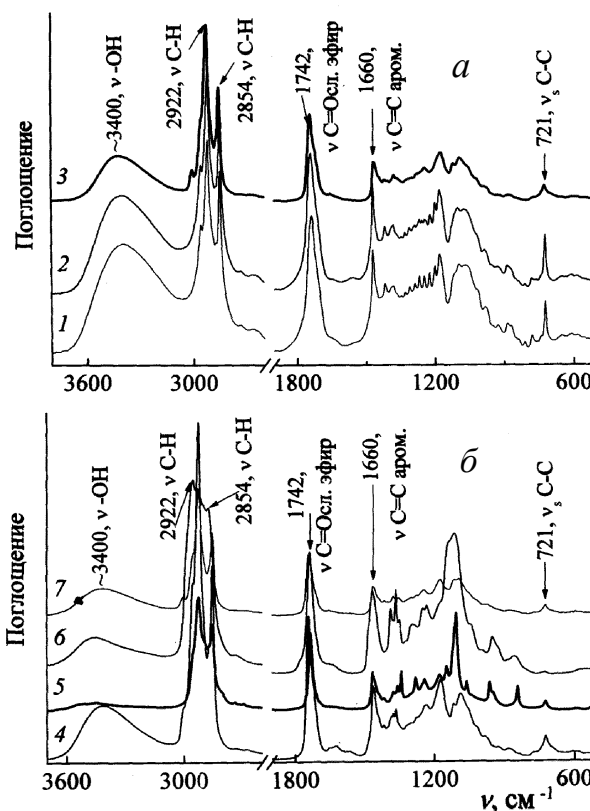


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПАВ: 1 — Span 40; 2 — Span 60; 3 — Span 80; 4 — Нурмер 2296; 5 — Нурмер B246E; 6 — Нурмер A60; 7 — Нурмер 1083.

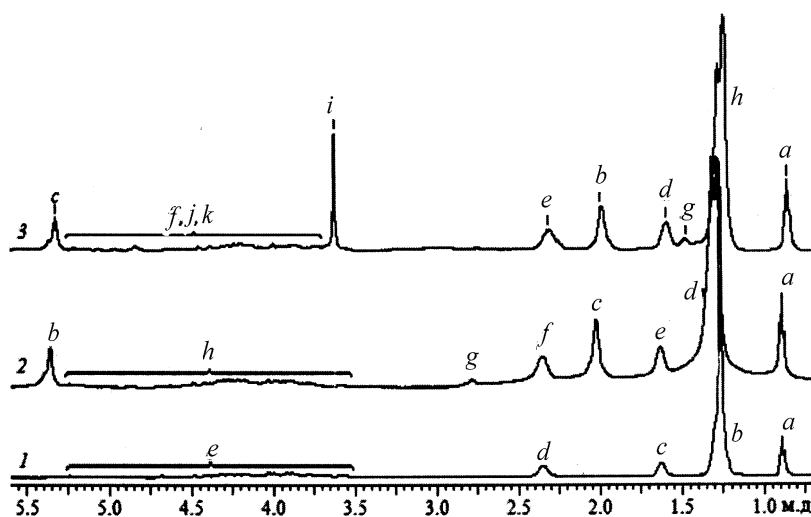


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры ряда ПАВ₂: 1 — Span 40; 2 — Span 80; 3 — Нурмер 1083.

Метод ^1H ЯМР был использован для подтверждения химической структуры исследуемых

ПАВ. Для сравнения проанализированы ЯМР-спектры ПАВ Span 40 и Span 80 известной структуры (рис. 2, спектры 1 и 2 соответственно). Span 40 и 80 представляют собой монозамещенные продукты этерификации сорбитана и пальмитиновой или олеиновой кислоты (схема 1) [8, 9].

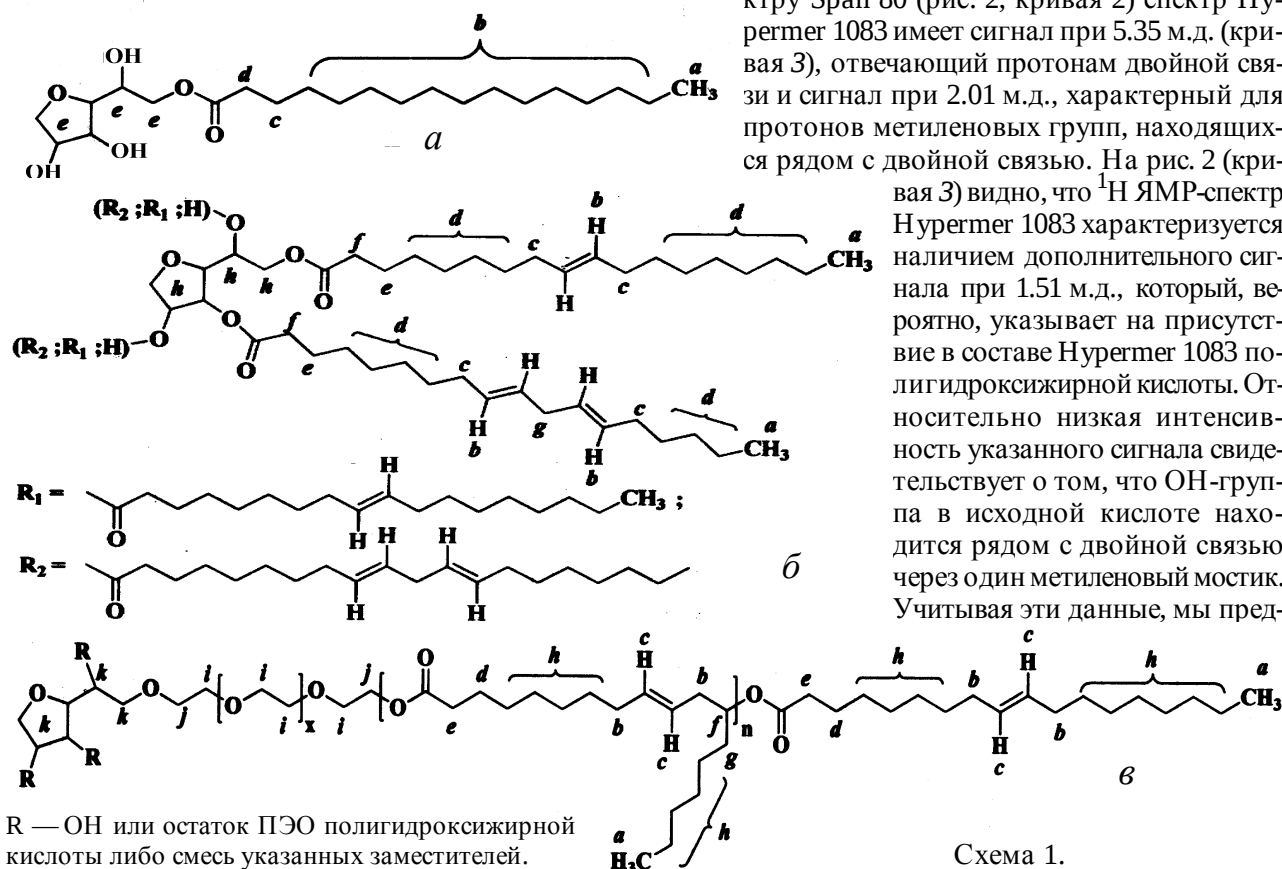
Наблюдаемые сдвиги в ^1H ЯМР-спектре Span 40 подтвердили его химическое строение (рис. 2, кривая 1). Отметим, что в результате участия ОН-групп в образовании межмолекулярных водородных связей, а также невысокого их содержания определить их сдвиги в спектре Span 40 и других ПАВ не удалось.

В то же время при интеграции химических сдвигов (относительно концевой метильной группы остатка кислоты) в ^1H ЯМР-спектре Span 80 (рис. 2, кривая 2) найдено недостаточное количество протонов фрагмента сорбитана, что может указывать на присутствие более чем одной молекулы олеиновой кислоты. Следовательно, Span 80 может быть смесью моно-, би-, три- и четырехзамещенных кислотой молекул сорбита-

на. Это предположение подтверждается и данными ДСК (описано ниже).

^1H ЯМР-спектр Span 80 также характеризуется пиком низкой интенсивности при 2.78 м.д. (рис. 2, кривая 2), который, очевидно, указывает на присутствие в Span 80 кислоты с двумя изолированными двойными связями. Предполагаем, что, помимо мононенасыщенной 18-атомной олеиновой кислоты, в качестве примеси в Span 80 содержится также 18-атомная полиненасыщенная линолевая кислота (схема 1, б).

Известно [10], что Hupermer 1083 представляет собой триблоксополимер типа А-Б-А, полученный на основе поли(10-гидроксистеариновой кислоты) (блок А) и полиэтиленоксида (ПЭО, блок Б). Интенсивный пик при 3.66 м.д. в ^1H ЯМР-спектре Hupermer 1083 (рис. 2, кривая 3) подтверждает присутствие в его структуре фрагмента ПЭО. В то же время, изучение ^1H ЯМР-спектра Hupermer 1083 (схема 1, в) опровергает наличие в его структуре фрагмента насыщенной стеариновой кислоты. Аналогично ^1H ЯМР-спектру Span 80 (рис. 2, кривая 2) спектр Hupermer 1083 имеет сигнал при 5.35 м.д. (кривая 3), отвечающий протонам двойной связи и сигнал при 2.01 м.д., характерный для протонов метиленовых групп, находящихся рядом с двойной связью. На рис. 2 (кривая 3) видно, что ^1H ЯМР-спектр Hupermer 1083 характеризуется наличием дополнительного сигнала при 1.51 м.д., который, вероятно, указывает на присутствие в составе Hupermer 1083 полигидроксижирной кислоты. Относительно низкая интенсивность указанного сигнала свидетельствует о том, что ОН-группа в исходной кислоте находится рядом с двойной связью через один метиленовый мостик. Учитывая эти данные, мы пред-



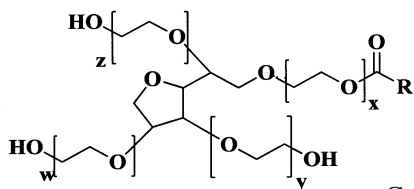


Схема 2.

R — фрагмент жирной кислоты.

полагаем, что вместо 18-атомной 10-гидроксистеариновой кислоты Нурмер 1083 содержит фрагмент 18-атомной поли-12-гидроксиолеиновой кислоты. При анализе известных структур других марок ПАВ, например Tween (схема 2), был сделан вывод, что, по-видимому, Нурмер 1083 представляет собой продукт этерификации ПЭО-содержащего сорбитана поли-12-гидроксиолеиновой кислотой (схема 1, б).

Сравнительно низкая интенсивность сигнала, характерная для ПЭО в ^1H ЯМР спектре Нурмер 1083 (рис. 2, кривая 3), может указывать как на высокую молекулярную массу полигидроксижирной кислоты, так и на низкую ПЭО (либо на то и другое одновременно). С другой стороны, возможен вариант, где фрагмент сорбитана Нурмер 1083 содержит одну молекулу ПЭО, а остальные ОН-группы сорбитана, очевидно, свободны или частично (или полностью) этерифицированы полигидроксижирной кислотой. Как видим, Нурмер 1083 представляет собой продукт сложного строения, что подтверждается и данными ДСК.

Согласно работе [11], Нурмер B246SF состоит из гидрофобной части — полигидроксижирной кислоты и гидрофильной части

рис.
рент

тверждает строение данного ПАВ. Также в спектре Нурмер B246SF, как и у Span 40, отсутствуют химические сдвиги при 5.3 и 2.0 м.д., отвечающие протонам при двойной связи и протонам метиленовых групп, находящихся рядом с двойной связью. Это свидетельствует о том, что в составе Нурмер B246SF есть насыщенная кислота (кривая 1). При этом спектр Нурмер B246SF содержит дополнительный сигнал при 1.51 м.д., указывающий на присутствие полигидроксижирной кислоты. Оценочное интегрирование химических сдвигов в этом спектре показало, что исходной кислотой, вероятно, является гидроксистеариновая кислота, возможно, наиболее доступная — 12-гидроксистеариновая. Таким образом, очевидно, именно Нурмер B246SF, а не Нурмер 1083, является триблочнополимером типа А-Б-А, где блок А — поли-12-гидроксистеариновая кислота, блок В — ПЭО. Схематически модель строения молекулы Нурмер B246SF представлена ниже (схема 3).

Сравнительный анализ ^1H ЯМР спектров Нурмер B246SF и Нурмер B246E (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно) показал их идентич-

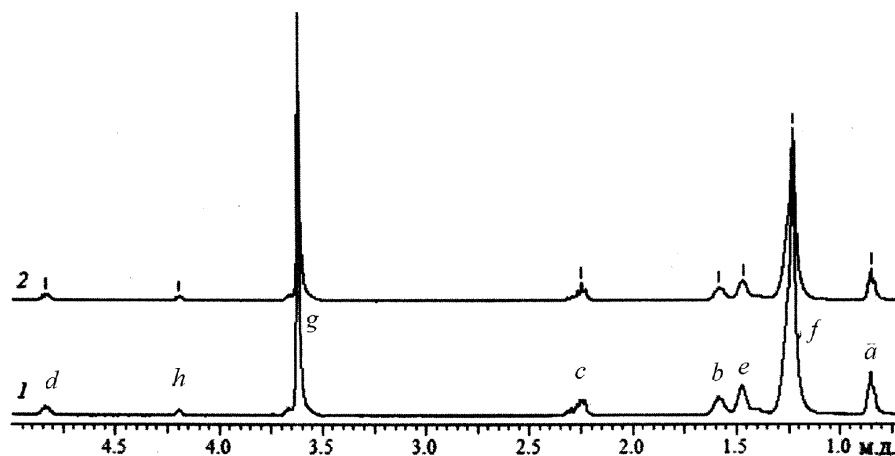


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектры: 1 — Нурмер B246SF; 2 — Нурмер B246E.

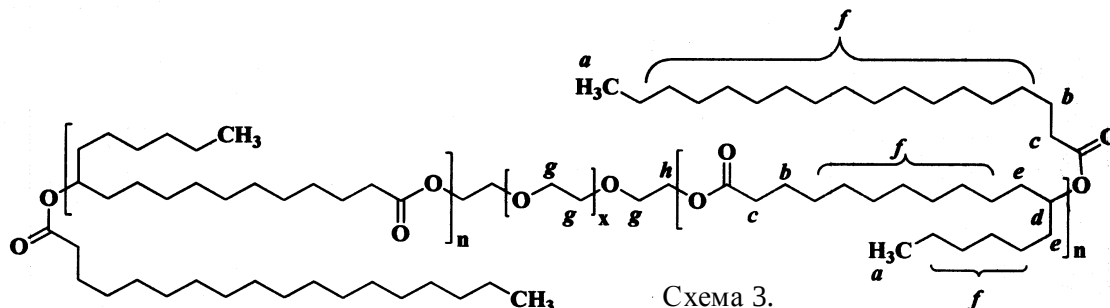


Схема 3.

ность, что свидетельствует о практически одинаковой структуре указанных ПАВ. Методом ин-

тегрирования спектров Нурпермер В246SF и Нурпермер В246Е установлено, что структура Нурпер-

mer 246E имеет в своем составе остаток жирной кислоты с цепью на 1–2 атома углерода длиннее и, возможно, фрагмент ПЭО с более высокой молекулярной массой в сравнении с Hypermer B246SF.

Нурмер А60 представляет собой сополимер ПЭО и полиизобутилилангидрида жирных кислот талового масла [12, 13]. Изучение ^1H ЯМР спектра Нурмер А60 (рис. 4, кривая 1) подтверждает наличие указанных компонентов в структуре ПАВ. Предполагаемая структура Нур-

приведена на схеме 1 компонентом таловой кислоты [14], в эггер А60 изображенного гласуется с ^1H ЯМР-с. 4, кривая 1). Определить местонахождение протонов ангидридного фрагмента в спектре Нупермер А60 не удастся ввиду их невысокого содержания, а также пере- их сигналов другими более интенсивными ПЭО, кислоты и полиизобутене сложно судить о степени замещения того фрагмента полиизобутенила. Од- дя из интенсивности химических сдви- [МР спектре Нупермер А60, основны- нентами его структуры являются по- лиизобутенилангидрид и ПЭО, и в меньшей степени жирные кислоты талового масла.

Сравнение ^1H ЯМР спектров Нур-1 и Нурмер 2296 (рис. 4, спектр 1 и 2) их практически полное соответствие. В структуре Нурмер 2296 отсутствует фрагмент, а также химические сдвиги жирной кислоты имеют большую интенсивность в сравнении с характерной для Нурмер А60. Характерные химические сдвиги в области 3.55

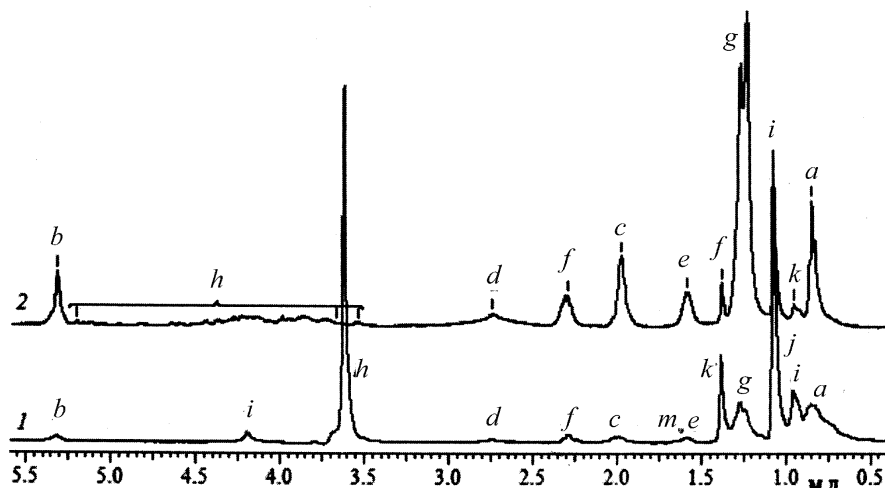
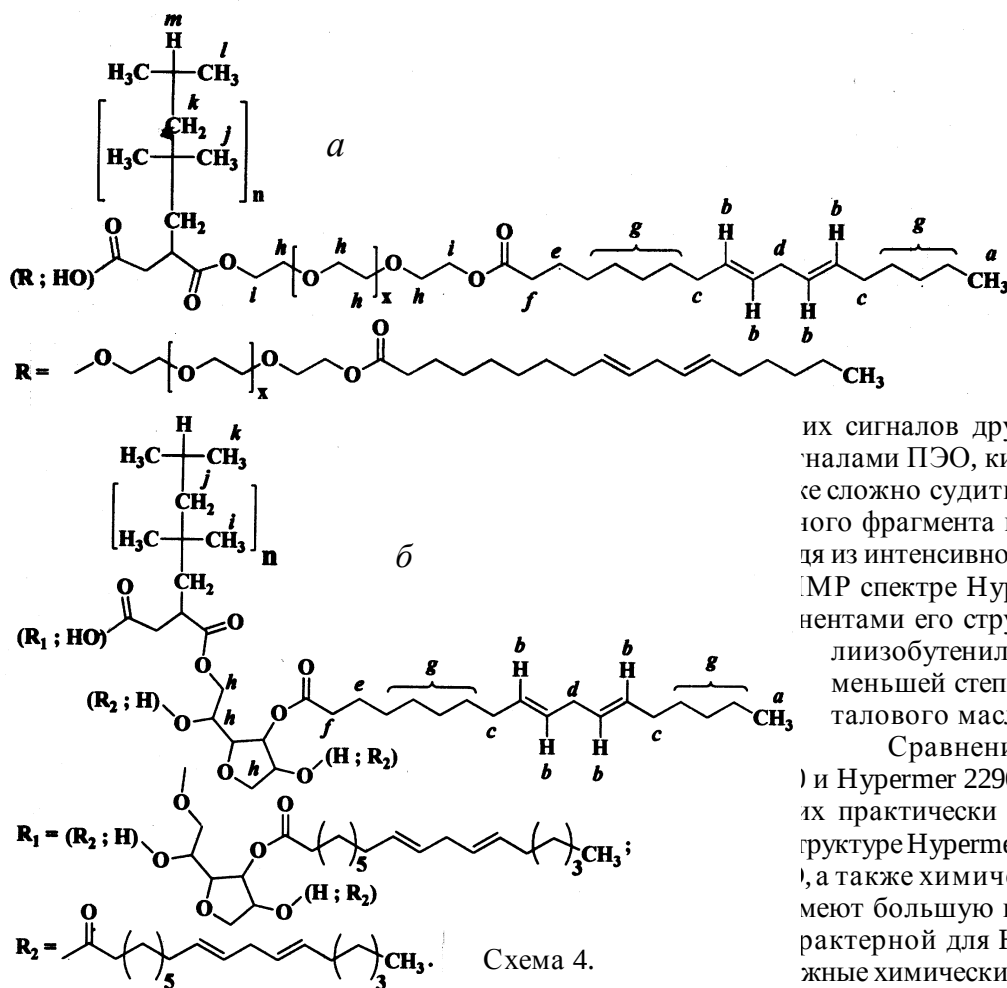


Рис. 4. ^1H ЯМР-спектры: 1 — Hypermer A60; 2 — Hypermer 2296.



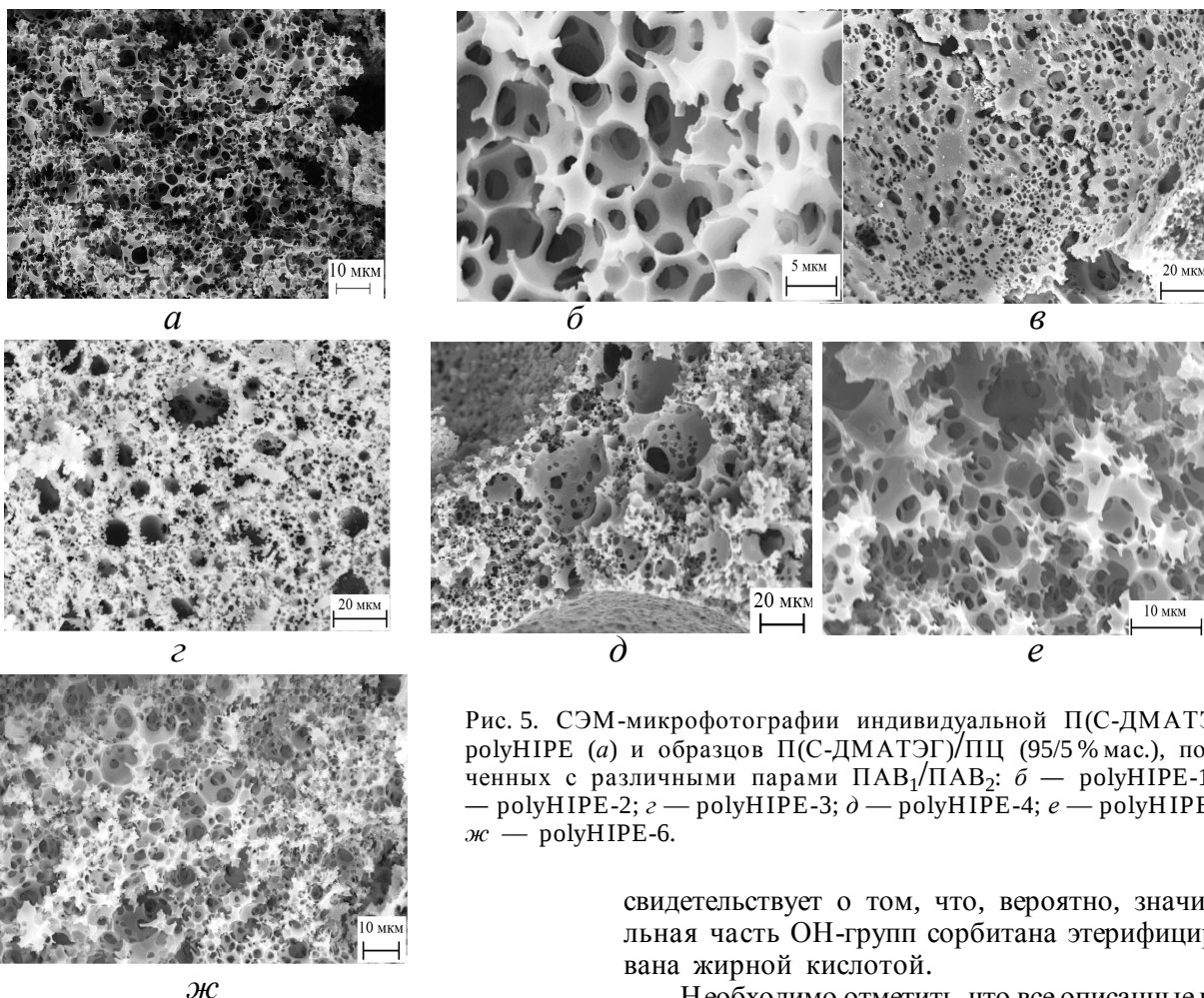


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE (*a*) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.), полученных с различными парами ПАВ₁/ПАВ₂: *б* — polyHIPE-1; *в* — polyHIPE-2; *г* — polyHIPE-3; *д* — polyHIPE-4; *е* — polyHIPE-5; *ж* — polyHIPE-6.

—5.3 м.д., подобно спектрам Span 40, Span 80 и Nupurmer 1083, очевидно, указывают на присутствие в структуре Nupurmer 2296 фрагмента сорбитана. Таким образом, учитывая все сказанное выше, структура Nupurmer 2296 представляет собой сополимер сорбитана и полиизобутилангидрида жирных кислот талового масла (схема 4, б).

Как и в случае с Nupurmer A60, для удобства на схеме 4 в качестве кислоты изображена только линолевая кислота. Из ¹H ЯМР-спектра Nupurmer 2296 (рис. 4, спектр 2) следует, что в структуру входит ненасыщенная жирная кислота с двумя изолированными двойными связями. Сложно говорить о степени замещения в Nupurmer 2296 ангидридного фрагмента полиизобутилена и фрагмента сорбитана. Однако большая интенсивность химических сдвигов остатка жирной кислоты в ¹H ЯМР спектре Nupurmer 2296 в сравнении с таковыми для полиизобутилена

свидетельствует о том, что, вероятно, значительная часть ОН-групп сорбитана этерифицирована жирной кислотой.

Необходимо отметить, что все описанные выше ПАВ представляют собой неионогенные структуры и, согласно ¹H ЯМР-спектрам, не содержат ароматических фрагментов.

Для стабилизации водной эмульсии на основе стирола и ДМАТЭГ успешно использовали ПАВ марки Nupurmer 2296 с гидрофильно-липофильным балансом ГЛБ ≈ 4.9, его массовая доля составила 25 % по отношению к масло-фазе (С/ДМАТЭГ) [15, 16].

Экспериментальным путем установлено, что в процессе получения исходной в/м эмульсии (С/ДМАТЭГ/ПАВ₁ в Н₂О) при всех опробованных ПАВ₁ добавление даже небольшого количества (5 % мас.) мономера дицианового эфира бисфенола Е, ДЦБЕ, приводило к практически полной дестабилизации (расслоению) эмульсии, то есть синтез образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs невозможен без подбора эффективной пары ПАВ₁/ПАВ₂, при этом ПАВ₂ считался при-

годным, если в/м эмульсия не расслаивалась после ее приготовления и в процессе синтеза образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs.

С целью оценки эффективности пар ПАВ₁/ПАВ₂ при синтезе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs проведены их комплексные исследования и сравнение пористой структуры, морфологии, плотности, теплофизических свойств, термостойкости и механических характеристик при использовании таких методов, как СЭМ, ДСК, ТГА и пр. В данной серии образцов выдерживали соотношения С/ДМАТЭГ = 42/58 % мас. и П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ = 95/5 % мас.

Методом СЭМ (рис. 5) установлено, что все синтезированные образцы П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs характеризуются типичной для данных полимерных пен открыто-пористой упорядоченной пористой структурой с высокой степенью взаимосвязанности пор за счет большого числа пор сообщенности. Образцы polyHIPEs, полученные с использованием в качестве ПАВ₂ Hypermer B246E или Hypermer A60 (рис. 5, б, е), характеризуются узким диапазоном пор, $d_{\text{пор}}$ 5–34 и 1–55 мкм соответственно, которые соединены между собой порами сообщенности с $d_{\text{пор-сообщ}}$ 1–3 мкм (табл. 1). PolyHIPEs, синтезированные с применением таких ПАВ, как Hypermer 1083, Span 40, Span 60 и Span 80 (рис. 5, в–д, ж), также демонстрируют открыто-пористую морфологию, однако с увеличенным диаметром пор. Так, в указанных polyHIPEs наряду с порами с $d_{\text{пор}}$ 2–40 мкм, которые сообщаются между собой отверстиями с $d_{\text{пор-сообщ}}$ 1–5 мкм, присутствует значительное число крупных пор — каверн, диамет-

ром 400–600 мкм. Пространство между кавернами сохраняет пористую структуру, типичную для пен polyHIPEs. Наибольшим числом каверн обладает пена, полученная с использованием Span 40. Можно заключить, что появление значительного числа крупных пор в образцах пен, где в качестве ПАВ₂ брали Hypermer 1083, Span 40, Span 60 или Span 80, вызвано дестабилизацией в/м эмульсии вследствие коалесценции капель и явления созревания Освальда [17]. Подобный эффект при синтезе polyHIPEs был отмечен и в других работах [18, 19], авторы связывают его со снижением межфазного напряжения в эмульсии при увеличении доли гидрофильных частей в органической фазе. Несмотря на то, что указанные ПАВ₂ являются недостаточно эффективными для стабилизации эмульсии на основе С/ДМАТЭГ/ДЦБЕ, коллапса структуры исходных эмульсий HIPE при их применении не произошло. Независимо от используемой пары ПАВ₁/ПАВ₂ все полученные образцы polyHIPEs характеризуются высокой пористостью $P = 71–76\%$ и низкой плотностью $\rho = 0.153–0.175 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). Очевидно, эффективность работы пары ПАВ₁/ПАВ₂ определяется не только смесевым значением ГЛБ, а и химической структурой молекул ПАВ.

Анализ данных СЭМ (рис. 5 и табл. 1) показывает, что образец polyHIPE-1, где в качестве ПАВ₂ использовали Hypermer B246E характеризуется самыми оптимальными параметрами пористой структуры, а именно, максимальной пористостью $P = 82\%$ и наиболее узким интервалом диаметра пор $d_{\text{пор}}$ 1–34 мкм.

Для оценки влияния пары ПАВ₁/ПАВ₂ на

Т а б л и ц а 1

Параметры пористой структуры образцов polyHIPEs, полученных с использованием разных пар ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	ПАВ ₁ /ПАВ ₂	ГЛБ _{см}	$d_{\text{пор}}$	$d_{\text{пор-сообщ}}$	ρ , г/см ³	P , %
			МКМ			
П(С-ДМАТЭГ)	Hypermer 2296/—	4.9	2–10	1–6	0.153	79
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.) :						
polyHIPE-1:	Hypermer 2296/Hypermer B246E	5.0	1–34	1–6	0.177	82
polyHIPE-2	Hypermer 2296/Hypermer 1083	5.0	2–421	1–100	0.170	72
polyHIPE-3	Hypermer 2296/Span 40	5.0	1–813	1–105	0.153	77
polyHIPE-4	Hypermer 2296/Span 80	4.8	3–601	1–25	0.168	74
polyHIPE-5	Hypermer 2296/Hypermer A60	5.0	1–55	1–6	0.184	77
polyHIPE-6	Hypermer 2296/Span 60	4.9	2–253	1–77	0.175	74

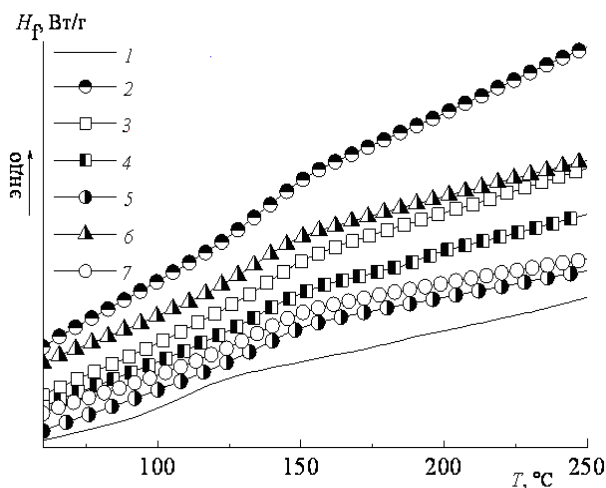


Рис. 6. ДСК-термограммы индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE (1) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.): 2 — polyHIPE-1; 3 — polyHIPE-2; 4 — polyHIPE-3; 5 — polyHIPE-4; 6 — polyHIPE-5; 7 — polyHIPE-6.

теплофизические свойства синтезированных polyHIPEs проведены исследования методом ДСК (рис. 6, табл. 2). Установлено, что для всех образцов polyHIPE-1—polyHIPE-6 при их нагревании в области температур 105—150 °С на соответствующих кривых зависимостей $H_f = f(T)$ наблюдается (рис. 6) один четко выраженный эндотермический переход, который обусловлен процессом размораживания сегментальной подвижности макромолекул полимерного каркаса polyHIPEs. Установлено, что во всех исследованных образцах polyHIPEs не проявляется собственный эндотермический переход ПЦ-компонента, кото-

Т а б л и ц а 2

Теплофизические характеристики образцов polyHIPEs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	T_c , °С	ΔC_p , Дж/(г °С)	ΔT_c , °С
П(С-ДМАТЭГ)	114.5	0.05	17
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.):			
polyHIPE-1	142.8	0.05	6
polyHIPE-2	139.9	0.10	16
polyHIPE-3	136.5	0.08	15
polyHIPE-4	136.5	0.08	17
polyHIPE-5	135.5	0.07	11
ПЦ (пленка)	190.3	0.13	23

рый для индивидуального ПЦ фиксируется при $T_c \approx 190.3$ °С (табл. 2), что мы объясняем химическим взаимодействием компонентов в процессе высокотемпературного синтеза ВПС-каркаса в данных polyHIPEs [20].

Обнаружено, что присутствие всего 5 % мас. ПЦ в каркасе образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs существенно повышает T_c образцов в сравнении с образцом П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE, при этом в зависимости от типа выбранной пары ПАВ₁/ПАВ₂ величина T_c повышается на 19.0—28.3 °С (табл. 2). Также зафиксированы изменения величины скачка теплоемкости (ΔC_p) и интервала стеклования (ΔT_c), что свидетельствует о различиях в морфологии и густоте сшивки П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ каркаса образцов polyHIPEs. Этот вывод хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 5).

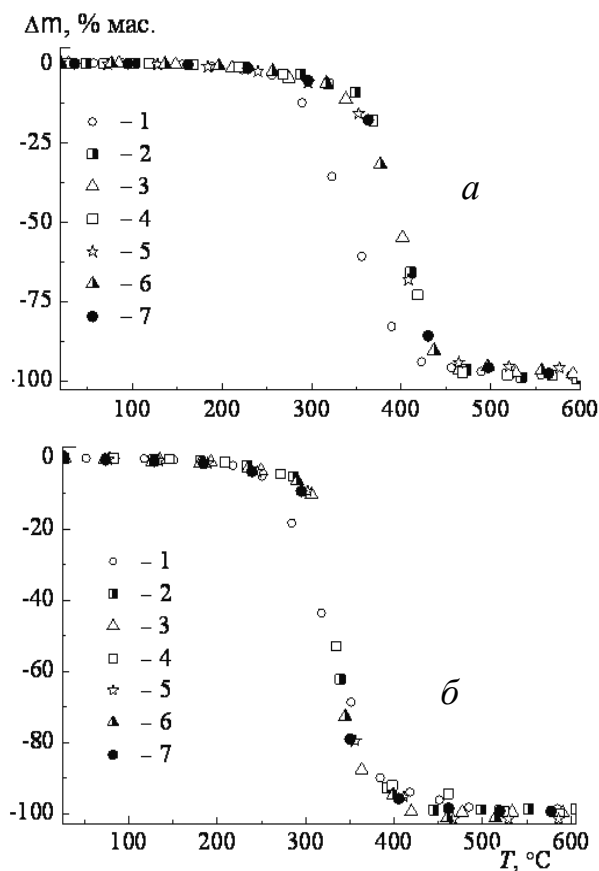


Рис. 7. ТГА-кривые индивидуальной П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE (1) и образцов П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.): 2 — polyHIPE-1; 3 — polyHIPE-2; 4 — polyHIPE-3; 5 — polyHIPE-4; 6 — polyHIPE-5; 7 — polyHIPE-6; а — термическая, б — термоокислительная деструкция.

Результаты исследования методом ТГА термо- и термоокислительной деструкции образцов polyHIPE-1—polyHIPE-6 (рис. 7) свидетельствуют о том, что закономерности деструкции всех исследованных образцов подобны. Деструкция осуществляется в одну стадию и находится в области температур 290—400 °С, где происходит также деструкция индивидуального П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE (рис. 7, табл. 3). По данным ТГА образец polyHIPE-1 характеризуется лучшими показателями устойчивости к термо- и термоокислительной деструкции. Как отмечалось выше, это связано с формированием регулярной пористой структуры и отсутствием больших по размерам каверн в каркасе пены.

Т а б л и ц а 3

Данные ТГА* образцов polyHIPEs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	Термическая деструкция (в N ₂)		Термо-окислительная деструкция (на воздухе)	
	T _{д 5%} , °С	T _{д 50%} , °С	T _{д 5%} , °С	T _{д 50%} , °С
П(С-ДМАТЭГ)	268	342	251	326
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ ₁ (95/5 % мас.):				
polyHIPE-1	315	400	291	332
polyHIPE-2	281	398	277	329
polyHIPE-3	298	402	284	333
polyHIPE-4	285	394	272	333
polyHIPE-5	305	392	284	329
polyHIPE-6	291	397	260	329

* Скорость нагрева 20 °С/мин.

Испытания на прочность при сжатии (T ≈ 25 °С) образцов пен показали, что образцы polyHIPE-1 и polyHIPE-5 характеризуются улучшенными механическими характеристиками в сравнении с образцом П(С-ДМАТЭГ) (табл. 4). Так, например, для образца polyHIPE-1 зафиксировано повышение на ~47 % напряжения сжатия при 10 %-й деформации ($\sigma_{10\%}$) и на 24 % увеличился предел прочности при разрушении ($\sigma_{разр}$) в сравнении с индивидуальным П(С-ДМАТЭГ) polyHIPE. С одной стороны, это связано с их регулярной пористой структурой (рис. 5, б,е), а с другой — присутствием в каркасе образца 5 % мас. ПЦ компонента и формированием структуры

Т а б л и ц а 4

Механические характеристики образцов polyHIPEs, полученных с разными парами ПАВ₁/ПАВ₂

Образец	$\sigma_{10\%}$	$\sigma_{разр}$	$\epsilon_{разр}$
	кПа		
П(С-ДМАТЭГ)	740	1860	50
П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ (95/5 % мас.):			
polyHIPE-1	1090	2310	50
polyHIPE-2	510	510	10
polyHIPE-5	1150	2070	50
polyHIPE-6	300	600	15

ВПС, что приводит к определенному армированию образцов polyHIPE-1 и polyHIPE-5.

Однако для всех остальных образцов polyHIPEs показатели прочности оказались ниже (polyHIPE-2 и polyHIPE-6), а некоторые вообще не выдержали начальной приложенной нагрузки (polyHIPE-3 и polyHIPE-4) (табл. 4) вследствие их нерегулярной пористой структуры и высокого содержания крупных каверн в сравнении с П(С-ДМАТЭГ) polyHIPEs (рис. 5, в–д, ж).

ВЫВОДЫ. Таким образом, с помощью методов ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии смоделирована химическая структура ряда промышленных ПАВ, пригодных для использования в качестве стабилизаторов высококонцентрированных обратных эмульсий при темплатном синтезе на их основе П(С-ДМАТЭГ)/ПЦ polyHIPEs. Исследования показали, что использование при синтезе образцов polyHIPEs в качестве ПАВ₁ Hypermer 2296, а как ПАВ₂ — Hypermer B246E (polyHIPE-1) или Hypermer A60 (polyHIPE-5), позволило получить образцы полимерных пен с ценным комплексом физико-химических свойств, а именно: с развитой открыто-ячеистой упорядоченной пористой структурой с высокой степенью взаимосвязанности пор за счет наличия большого числа пор сообщенности, повышенными термо- и термоокислительной стабильностью, температурой стеклования и механической прочностью. Исследование теплофизических свойств показало, что у образца polyHIPEs-1 сегментальная подвижность макромолекул наиболее затрудне-

на (в сравнении с другими образцами), что свидетельствует о высокой степени взаимопроникновения сеток П(С-ДМАТЭГ) и ПЦ в каркасе polyHIPEs. При синтезе данных polyHIPEs наиболее эффективной оказалась пара ПАВ₁/ПАВ₂, где ПАВ₁ — Hypermer 2296, ПАВ₂ — Hypermer B246E.

РЕЗЮМЕ. Методами ІЧ- і ¹Н ЯМР-спектроскопії змодельовано хімічну структуру ряду промислових поверхнево-активних речовин (ПАР), застосовуваних як стабілізатори при виготовленні висококонцентрованих зворотних емульсій для темплатного синтезу на їх основі пен типу polyHIPEs, каркас яких сформований з полістирол/поліціануратних (ПС/ПЦ) взаємопрониклих полімерних сіток (ВПС). Для стабілізації зворотних емульсій складу стирол/диметакрилат триетиленгліколю (ДМАТЕГ)/диціановий естер бісфенолу Е (ДЦБЕ) брали суміші ПАВ₁/ПАВ₂ (ПАВ₁ — Hypermer 2296, ПАВ₂ — промислові Hypermer B246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60, Hypermer 1083, Span 40, Span 60 і Span 80). Методами СЕМ, ДСК, ТГА, а також за результатами механічних випробувань встановлено, що найкращий комплекс властивостей — пористу структуру, термо- і термоокиснювальну стабільність, теплофізичні властивості і механічну міцність — мали П(С-ДМАТЕГ)/ПЦ polyHIPEs, синтезовані в присутності пари ПАВ₁/ПАВ₂, де як ПАВ₂ використовували Hypermer B246E і Hypermer A60.

SUMMARY. Chemical structure of a number of industrial surface-active substances (surfactants, SA) used as stabilizers of high internal phase emulsions (HIPEs) for template synthesis of polyHIPEs, whose skeleton is formed by polystyrene/polycyanurate (PS/PCN) interpenetrating polymer networks (IPNs) has been simulated on the base of the results of FTIR and ¹H-NMR spectroscopy measurements. In this paper the HIPEs of styrene (S)/dimethacrylate of triethylene glycol (DMA-TEG)/dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) were stabilized by the mixtures of SA₁/SA₂, where as SA₁ Hypermer 2296 was chosen and as SA₂ Hypermer V246SF, Hypermer B246E, Hypermer A60, Hypermer 1083, Span 40, Span 60 and Span 80 were tested. Using SEM, DSC, TGA techniques and the results of mechanical testing, the best combination of properties, namely, a porous structure, thermal and thermo-oxidative stability, ther-

mal behavior and mechanical strength have been found for P(S-DMATEG)/PCN polyHIPEs synthesized in the presence of a pairs Hypermer 2296/Hypermer B246E and Hypermer 2296/Hypermer A60.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silverstein M.S. // Polymer. -2014. -55, № 1. -P. 304—320.
2. Silverstein M.S. // Prog. Polym. Sci. -2014. -39, № 1. -P. 199—234.
3. Vilchez S., Perez-Carrillo L.A., Miras J. et al. // Langmuir. -2012. -28, № 20. -P. 7614—7621.
4. Griffin W.C. // J. Soc. Cosm. Chem. -1949. -1, № 5. -P. 311—326.
5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технол. вузов (5-е изд., перераб. и доп.). -М.: Высш. шк., 2007.
6. Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Vol. Two. Advances in Infrared Group Frequencies. -Netherlands: Springer, 1980.
7. Shreve O.D., Heether M.R., Knight H.B., Swern D. // Anal. Chem. -1950. -22, № 12. -P. 1498—1501.
8. Croda Company. -Access online: <http://www.croda.com/home.aspx?view=dt1&r=content&s=151&r=317&p=2138&prodID=835>
9. Croda Company. -Access online: <http://www.croda.com/home.aspx?view=dt1&d=content&s=151&r=317&p=2138&prodID=1684>
10. Laguerre A., Frere Y., Danicher L., Burgard M. // Eur. Polym. J. -2002. -38, № 5. -P. 977—981.
11. Pat. 008029709B2 USA, IC7 C08J 9/02. -Publ. 04.10.2011.
12. Chem Cas. -Access online: http://www.chemcas.net/chemicals_msds/cas/msds3/132175-04-3.asp
13. Inert ingredients permitted for use in non-food use pesticide products. Last Updated April 2011. -Access online: http://www.epa.gov/oppr001/inerts/inert_non_fooduse.pdf
14. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lypez B.L. // Prog. Org. Coat. - 2010. -69, № 3. -P. 235—240.
15. Grande D., Purikova O., Grigoryeva O. et al. // Polym. Mat. Sci. Eng. -2013. -32. -P. 32—33.
16. Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Пурикова О.Г. и др. // Полимер. журн. -2012. -34, № 5. -С. 423—431.
17. Ostwald W. // Kolloid-Z. -1910. -6. -P. 103.
18. Григорьева О., Пурикова О. и др. // Полимер. журн. -2013. -35, № 1. -С. 4—21.
19. Carnachan R.J., Bokhari M., Przyborski S.A., Cameron N.R. // Soft Matter. -2006. -2, № 7. -P. 608—617.
20. Файнлейб А.М., Пурикова О.Г. // Вопросы хим. и хим. технол. -2012. -№ 5. -С. 76—80.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.04.2015