

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 81
июль
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ДАВИДОВА Ю.А., СОКОЛЕНКО Т.М., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з фтороалкоксильними замісниками 3

Неорганічна та фізична хімія

- КОБИЛЯНСКА С.Д., ЛІНЬОВА Б.О., СОЛОПАН С.О., ХІМЕНЕС Р., САНЗ Х., БІЛОУС А.Г. Синтез товстих плівок літійпровідних матеріалів зі структурами дефектного перовського і NASICON та їх електрофізичні властивості 25

- РОЖДЕСТВЕНСКА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЗМІЄВСЬКИЙ Ю.Г., ПАЛЬЧИК О.В., БСЛЯКОВ В.М. Структура та функціональні властивості композиційних мембран для знесолення рідин біогенного походження 31

- ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В., ГУДИМА А.О., МАКОТРИК Т.О., ВЕЧЕРНІКОВА І., ОСАДЧА О.В. Комплекси міді (II) з біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою 38

- ЧОРНЕНЬКА Н.В., ОРАНСЬКИЙ Д.О., СЕНЕНКО А.І., ЛОПАТНА Я.Ю., МАРЧЕНКО О.А., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А. Синтез нових анкерно-лінкерних сполук 3-арилпропантіолів-1 та їх адсорбційні й електрохімічні властивості 46

Електрохімія

- СЛОВОДЯНЮК І.О., РУСЕЦЬКИЙ І.А., ДАНИЛОВ М.О., КОЛБАСОВ Г.Я. Нанокompозитні плівки на основі CdSe та відновленого оксиду графену для фотоелектрохімічних систем 53

- НІКІТЕНКО В.М., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Функціональні електролітичні покриття сплавами олово—нікель 58

- МИРОНЮК І.Є., КРУТЛЯК О.С., ШАПОВАЛ Г.С. Особливості електрохімічних процесів тіолвмісних амінокислот на золотому катоді 62

Хімія високомолекулярних сполук

- ОПАНАСЕНКО О.А., РЯБОВ С.В., СІНІЛЬНИКОВ С.І., ЛАПТІЙ С.В. Синтез та властивості діоксиду титану, модифікованого β-циклодекстринвмісними полімерами 68

- КОСЯНЧУК Л.Ф., СТРАТИЛАТ М.С., КОЗАК Н.В., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Вплив дізоціанатної компоненти на динамічні характеристики поліуретанів, що містять феноленові барвники 74

Содержание

Колонка редколлегии

- ДАВИДОВА Ю.А., СОКОЛЕНКО Т.М., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л. Пятичленные гетероциклические соединения с фтороалкоксильными заместителями 3

Неорганическая и физическая химия

- КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ЛИНЕВА Б.А., СОЛОПАН С.А., ХИМЕНЕС Р., САНЗ Х., БЕЛОУС А.Г. Синтез толстых пленок литийпроводящих материалов со структурами дефектного перовскита и NASICON и их электрофизические свойства 25
- РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ДЗЯЗКО Ю.С., ЗМИЕВСКИЙ Ю.Г., ПАЛЬЧИК А.В., БЕЛЯКОВ В.Н. Структура и функциональные свойства композиционных мембран для обессоливания жидкостей биогенного происхождения 31
- ТРУПОВА Е.К., ШОВКОВАЯ А.В., ГУДИМА А.О., МАКОТРИК Т.А., ВЕЧЕРНИКОВА И., ОСАДЧАЯ Е.В. Комплексы меди (II) с бис(фосфонометил)аминоянтарной кислотой 38
- ЧЕРНЕНЬКА Н.В., ОРАНСКИЙ Д.А., СЕНЕНКО А.И., ЛОПАТИНА Я.Ю., МАРЧЕНКО А.А., ВАРЗАЦКИЙ О.А. Синтез новых анкерно-линкерных соединений 3-арилпропантиолов-1 и их адсорбционные и электрохимические свойства 46

Электрохимия

- СЛОБОДЯНЮК И.А., РУСЕЦКИЙ И.А., ДАНИЛОВ М.О., КОЛБАСОВ Г.Я. Нанокompозитные пленки на основе CdSe и восстановленного оксида графена для фотоэлектрохимических систем 53
- НИКИТЕНКО В.Н., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Функциональные электролитические покрытия сплавами олово—никель 58
- МИРОНЮК И.Е., КРУГЛЯК О.С., ШАПОВАЛ Г.С. Особенности электрохимических процессов тиолсодержащих аминокислот на золотом катоде 62

Химия высокомолекулярных соединений

- ОПАНАСЕНКО Е.А., РЯБОВ С.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., ЛАПТИЙ С.В. Синтез и свойства диоксида титана, модифицированного β -циклодекстриносодержащими полимерами 68
- КОСЯНЧУК Л.Ф., СТРАТИЛАТ М.С., КОЗАК Н.В., ТОДОСИЙЧУК Т.Т. Влияние диизоцианатной компоненты на динамические характеристики полиуретанов, содержащих фенолсоевые красители 74

Contents

Editorial board's column

- DAVYDOVA Yu.A., SOKOLENKO T.M., YAGUPOLSKII Yu.L. Five-membered heterocyclic compound with fluoroalkoxy substituents 3

Inorganic and Physical Chemistry

- KOBYLIANSKAYA S.D., LINOVA B.O., SOLOPAN S.A., LIMENEZ R., SANZ J., BELOUS A.G. Synthesis of thick films of lithium-conducting materials with defect perovskite and NASICON structures by "type casting" method and investigation of their properties 25
- ROZHDESTVENSKAYA L.M., DZYAZKO Yu.S., ZMIEVSKII Yu.G., PAL'CHIK A.V., BELYAKOV V.N. Structure and functional properties of composite membrane for desalination of liquids of biogenic origin 31
- TRUNOVA Ye.K., SHOVKOVAYA A.V., GUDIMA A.O., MAKOTRYK T.A., VECHERNIKOVA I., OSADCHAYA Ye.V. Complexes of copper (II) with bis(phosphonometyl)aminosuccinic acid 38
- CHORNENKA N.V., ORANSKY D.A., SENENKO A.I., LOPATINA Ya.Yu., MARCHENKO A.A., VARZATSKII O.A. Synthesis of novel anchor-linker compounds of 3-arylpropane-thiols-1 and their adsorption and electrochemical properties 46

Electrochemistry

- SLOBODYANYUK I.A., RUSETSKII I.A., DANILOV M.O., KOLBASOV G.Ya. Nanocomposite films based on CdSe and reduced graphene oxide for photoelectrochemical systems 53
- NIKITENKO V.N., KUBLANOVSKY V.S. Functional electrolytic coatings of tin—nickel alloys 58
- MYRONIUK I.Ye., KRUGLYAK O.S., SHAPOVAL G.S. Features of electrochemical processes of thiolcontaining amino acids on the gold cathode 62

Chemistry of High-Molecular Compounds

- OPANASENKO Ye.A., RIABOV S.V., SINELNIKOV S.I., LAPTIY S.V. Synthesis and properties of modified titanium dioxide by β -cyclodextrin-containing polymers 68
- KOSYANCHUK L.F., STRATILAT M.S., KOZAK N.V., TODOSIICHUK T.T. Influence of diisocyanate component on dynamic characteristics of polyurethanes with phenalenone dyes 74

Арилтрифторометиллові етери вперше одержані в 1955 році Л.М.Ягупольським в Інституті органічної хімії НАН України. Відтоді а-фторовані етери бензенового ряду детально вивчені і знаходять широке застосування в медицині, агрохімії та матеріалознавстві. Одночасно активно досліджувалися бензоанельовані гетероциклічні сполуки з фтороалкоксильними замісниками в бензеновому ядрі. Нині інтенсивно розробляються методи одержання гетероциклів з фтороалкоксигрупами в гетероциклічному кільці. Однак на відміну від фтороалкілових етерів бензенового ряду, яким присвячено ряд оглядів, публікацій, де всебічно були розглянуті методи синтезу і властивості гетероциклів з полі- і перфтороалкоксильними замісниками — і в гетероциклічному кільці, і в анельованому до нього бензеновому ядрі, — відсутні. У даній роботі висвітлено методи синтезу п'ятичленних гетероциклів з фтороалкоксильними замісниками, проаналізовано можливість модифікації таких гетероциклічних сполук і наведено їх практичне застосування.

УДК 547.7 + 547.27 + 547.221

Ю.А.Давидова, Т.М.Соколенко, Ю.Л.Ягупольський**П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ З ФТОРОАЛКОКСИЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ**

Узагальнено і систематизовано літературні дані про основні методи введення фтороалкоксильних груп у молекули ароматичних сполук і синтезу п'ятичленних гетероциклів з полі- і перфтороалкоксильними замісниками в гетероциклічному кільці або в анельованому до нього бензеновому ядрі. Приділено увагу можливості модифікації фтороалкоксильних п'ятичленних гетероциклів, в тому числі з метою отримання біологічно активних органічних молекул і корисних з практичної точки зору сполук.

ВСТУП. Одним з основних напрямків практичного втілення досягнень фтороорганічної хімії є вагомий вклад до створення і оптимізації структур біологічно активних сполук, а також вирішення проблем сучасного матеріалознавства. Основою цього є здатність атомів фтору і фторовмісних замісників змінювати кислотно-основні властивості, ліпофільність, метаболічну стабільність, конформаційні параметри і біодоступність молекул [1]. Необхідно відзначити, що приблизно третина комерційних препаратів, які виробляються в найбільших масштабах, є фторовмісними; при цьому за останнє десятиліття число фторованих препаратів на ринку збільшилося на 20 % [1]. Серед фторовмісних гетероциклів також є комерційно успішні фармацевтичні препарати та агрохімікати [2, 3], в тому числі з фтороалкоксильними замісниками (наприклад, Рилузол [4]).

Основні методи одержання і властивості α -фторованих етерів бензенового ряду розглянуто

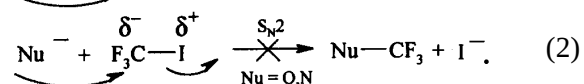
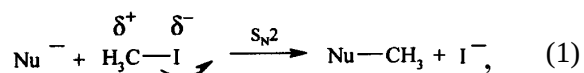
в роботах [3, 5–9], а їх застосування — в оглядах [1–3, 6, 7, 9]. Проте публікації, що всебічно охоплювали б методи синтезу і властивості гетероциклів з полі- і перфтороалкоксильними замісниками як в гетероциклічному кільці, так і в анельованому до нього бензеновому ядрі, відсутні.

У даному огляді узагальнюються відомості про методи синтезу і висвітлюються властивості фтороалкоксильних п'ятичленних гетероциклів. Розглянуто публікації в наукових журналах і патентну літературу до 2015 року. Перший розділ присвячено основним методам введення фтороалкоксильних груп у молекули ароматичних сполук, що добре валідовані і в принципі можуть бути застосовані для одержання фтороалкоксильних гетероциклів, а також особливостям будови і властивостей оксипохідних п'ятичленних гетероциклічних сполук як потенційних вихідних речовин для конструювання похідних з фтороалкоксильними угрупованнями. В розділах 2–4 розгля-

нуто методи одержання фтороалкоксильованих п'ятичленних гетероциклів з одним, двома і трьома гетероатомами, у розділах 5, 6 — можливість модифікації цих сполук і практичне застосування фтороалкоксильованих п'ятичленних гетероциклів.

1. Загальні відомості

Методи одержання арилфтороалкілових етерів. Реакції електрофільного фтороалкілювання принципово відрізняються від звичайного електрофільного алкілювання. В той час як реакції бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N2) між нуклеофілом (Nu) і, наприклад, йодистим метилом протікають дуже легко (рівняння 1), аналогічна взаємодія між нуклеофілом і трифторометилйодидом не приводить до утворення трифторометильованих похідних (рівняння 2) [6]:



Це обумовлено тим, що, на відміну від звичайних алкілгалогенідів, для перфтороалкілгалогенідів (R_FX) електронегативності (χ) перфтороалкільних груп (R_F) вищі, ніж атомів галогену (X) (таблиця) [5–7, 10, 11], тому атака атома карбону перфтороалкільної групи за S_N2 -механізмом не відбувається [6, 7].

Електронегативність за Полінгом (χ) та константи Гаммета (σ_I)

Атом або група	χ , eB [10, 11]	σ_I [5]
Cl	3.16	0.40
Br	2.96	0.44
I	2.66	0.44
CF ₃	3.46	0.26

Одержання арилмонофторометильованих етерів. Для отримання α -монофторованих етерів використовують такі типи реакцій: фторометилування гідрокси-похідних (а); заміщення (б); фтородекарбоксілювання (в); окиснювальне фторування гідрокси-похідних (г) (схема 1).

З метою фторометилування гідрокси-похідних застосовують фторогалогенометани [12, 13], тетрафтороборат S -(монофторометил)дипензотіосульфону [14] або монофторометилсульфосинієві солі [15] (схема 1,а). Для нуклеофільного заміщення використовують KF [3] або $n\text{-Bu}_4N^+F^-$ [16]. Окиснювальне десульфофторування відбувається при дії XeF_2 [17] або комплексу IF_5 —піридин— HF ($IF_5 + Py/HF$) [18], десульфофторування α -алкоксисульфоксидів — при дії діетиламіносульфуртрифториду (DAST) [19] (схема 1,б). Для фтородекарбоксілювання α -арилкоксипропанових кислот застосовують XeF_2 [20, 21] або фотоліз у присутності 1-фторо-4-хлорометил-1,4-діазоніабіцикло[2.2.2]октан дитетрафтороборату (Selectfluor) [22], а для пероксидів $ArOCH_2C(O)OOt\text{-Bu}$ — N -фторобензенсульфонімід (NFSI) [22] (схема 1,в). Окиснювальне фторування бензилових спиртів відбувається при дії XeF_2 [23] або $n\text{-CF}_3C_6H_4BrF_2$ [24] (схема 1,г).

Одержання арилдифторометильованих етерів. Для отримання арилдифторометильованих етерів використовують: взаємодію фенолятів з дифторокарбеном (а); відновлення арилдифторогалогенометильованих етерів (б); реакції обміну галогенів (в); фторування арил форміатів (г); окиснювальне фторування з перегрупуванням (д) (схема 2).

Зазвичай α -дифторометильовані етери бензенового ряду одержують взаємодією фенолятів з дифторокарбеном [5–8, 25] (схема 2,а). Для генерації дифторокарбену для цієї мети найчастіше використовують: дифторогалогенометани і фтороформ, дифторогалогено(триметилсиліл)метани. похідні дифторооцтової і бромодифторометилфо-

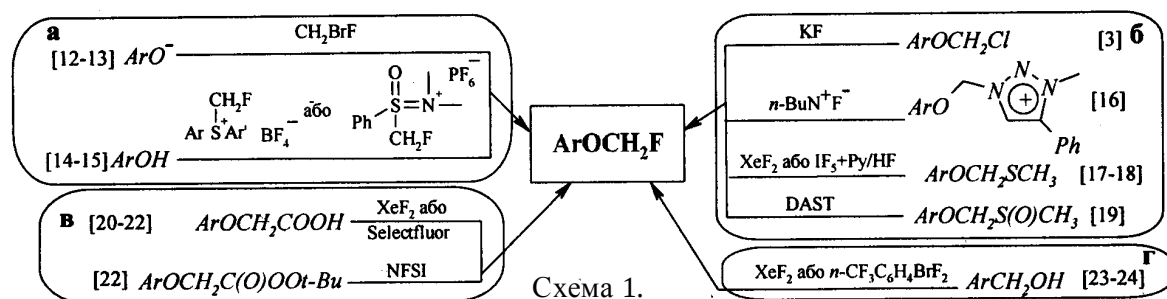


Схема 1.

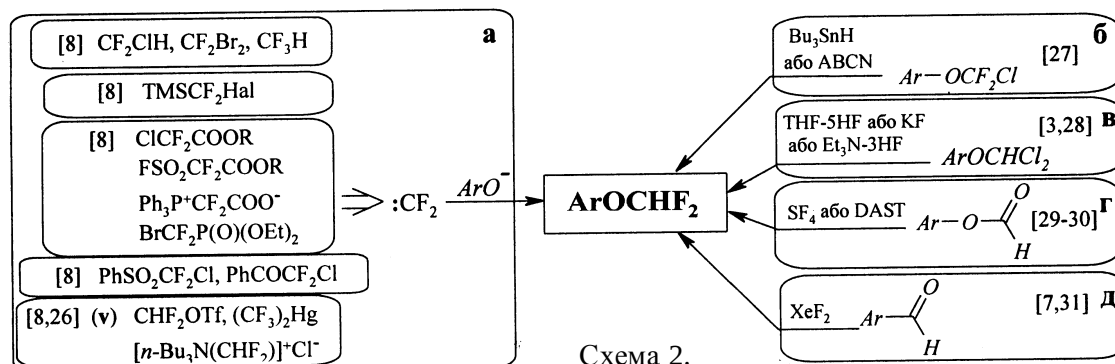


Схема 2.

сформної кислот [8], а також такі реагенти, як хлородифторометилсульфон і хлородифтороацетфенон, дифторометилтрифлат, трибутил(дифторометил)амоній хлорид [8], феніл(трифторометил)гідраргіум [26]. Відновлення арилдифторохлорометиллових етерів відбувається при дії Bu_3SnH і 1,1'-азобіс(циклогексанкарбонітрилу) (ABCN) [27] (схема 2,б). Для реакцій обміну галогену використовують KF [3] або комплекс THF-5HF чи $\text{Et}_3\text{N-3HF}$ [28] (схема 2,в). Для фторування арилформіатів застосовують SF_4 [29] або діетиламіносulfуртрифторид (DAST) [30] (схема 2,г). При дії XeF_2 на альдегіди відбувається перегрупування з утворенням арилдифторометиллових етерів [7, 31] (схема 2,д).

Одержання арилтрифторометиллових етерів. Для синтезу арилтрифторометиллових етерів (схема 3) застосовують: реакцію обміну галогенів (а); окиснювальне десульфофторування (б); нуклеофільне перфтороалкоксилування (в); фторування арилфтороформіатів (г); електрофільне перфтороалкілювання (д); взаємодію з перекисними сполуками або сульфуранами (е).

Для реакцій обміну атомів хлору на фтор (схема 3,а) використовують SbF_3 у присутності

SbCl_5 [32] — метод, розроблений Л.М.Ягупольським, що дозволив вперше одержати арилтрифторометиллові етери; також для цієї мети застосовують безводний HF [5], $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ [27] або комплекс HF/Py з HgO [25]. Фейрінж запропонував нагрівання фенолу з CCl_4 , безводним HF і каталітичною кількістю BF_3 . Цей метод використовується в промислових масштабах [5]. Окиснювальне десульфофторування дитіокарбонатів відбувається при дії комплексу піридину і гідрогенфториду (HF/Py) та 1,3-дигідроген-5,5-диметилгідантоїну (DBH) [9, 33], а арилхлоротионоформіатів — MoF_6 [34] (схема 3,б). Нуклеофільне перфтороалкілювання здійснюється в результаті заміщення арилстананів або арилборних кислот з трис(диметиламіно)сульфоній трифторометоксидом (TAS-OCF_3) у присутності 1-фторо-4-хлорометил-1,4-діазоніабіцикло[2.2.2]октан дигексафторофосфату (F-TEDA-PF_6) і AgPF_6 [35], а також внаслідок приєднання трифторометоксид-аніона до бензинів або α -нафтинів, генерованих *in situ* з відповідних *o*-(триметилсиліл)феніл трифлатів [36] (схема 3, в). Взаємодія арилфтороформільних естерів з SF_4 у присутності HF розроблена в 1964 році В.Шеппардом [5, 29] (схе-

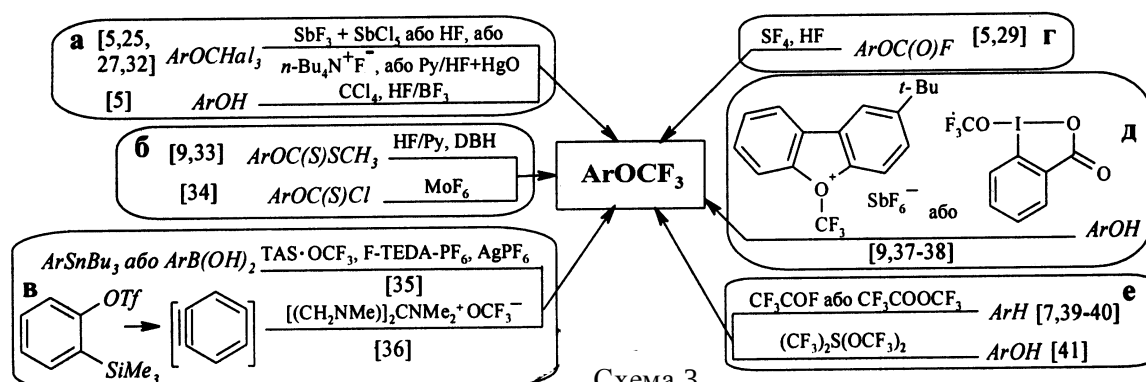
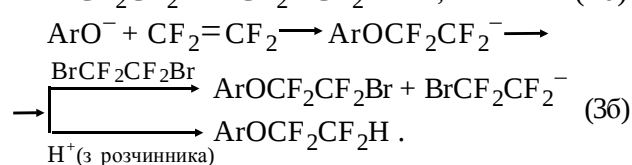
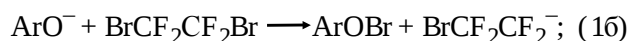
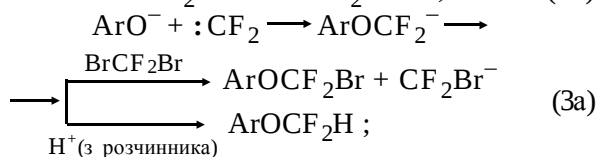
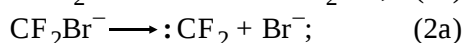


Схема 3.

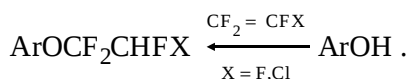
ма 3,г). В якості трифторометилуючих агентів Умемото запропонував солі *O*-(трифторометил)-добензофурану [37], а Тогні — сполуки гіпервалентного йоду [9, 38] (д). Для введення OCSF_3 -групи в ароматичні сполуки застосовують взаємодію аренів з CF_3OF [7, 39] або з CF_3OOCF_3 [40] і реакцію фенолів з біс(трифторометил)біс(трифторометокси)сульфураном [41] (е) (схема 3).

Одержання інших арилполіфтороалкілових етерів. Перфтороалкілдигалогеніди з *O*-нуклеофілами взаємодіють за галогенофільним механізмом:

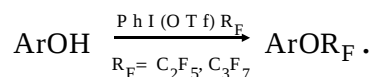


Нуклеофіл атакує атом галогену, що має частково позитивний заряд, і утворюється фторований карбаніон (1а, 1б). У залежності від природи перфтороалкілгалогеніду з фторокарбаніону генерується дифторокарбен (як у випадку CF_2Br_2) (2а) або фторований олефін (наприклад, при використанні $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$) (2б). При взаємодії *O*-нуклеофілу з дифторокарбеном або олефіном утворюється арилоксизаміщений фторокарбаніон. Останній може відривати протон від розчинника або взаємодіяти з іншою молекулою перфтороалкілгалогеніду, тому в результаті реакції зазвичай спостерігається утворення двох фторовмісних продуктів [42] (3а, 3б).

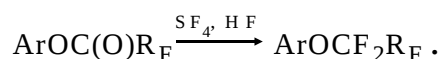
Іншим методом одержання арилполіфтороалкілових етерів є приєднання фенолів до поліфторованих олефінів [3, 5–7, 43–45], наприклад:



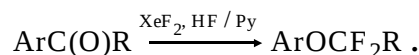
Для електрофільного перфтороалкілювання використовують арилперфтороалкілідоній трифлати (FITS-реагенти) [46].



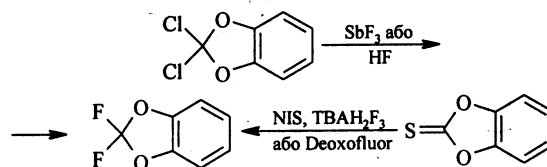
Фторування перфтороацилоксиаренів SF_4 дає можливість отримати широкий ряд перфтороалкоксизаміщених аренів [29].



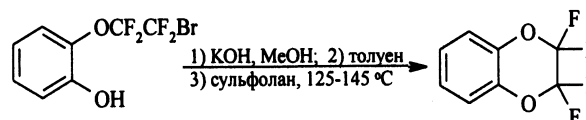
При дії XeF_2 на ацильовані похідні відбувається перегрупування з утворенням α, α -дифтороалкілових етерів [7, 31]:



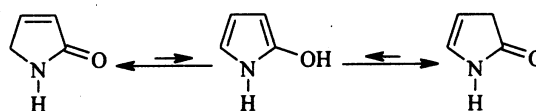
Дифторобензодіоксоли і тетрафторобензодіоксани одержують за реакціями заміщення: фторуванням хлоропохідних при дії SbF_3 або HF [47, 48] і окиснювальним десульфофторуванням тіокарбонатів тетрабутиламоній дигідроентрифторидом TBAH_2F_3 у присутності *N*-галогеносукциніміду (NBS, NIS) або біс(2-метоксietил)аміносульфур трифторидом (Deoxofluor) при каталізі SbCl_3 чи Py/BrF_3 [33, 49]:



Тетрафторобензодіоксани утворюються при внутрішньомолекулярній циклізації *o*-(2-бромо-1,1,2,2-тетрафтороетокси)фенолів [50], наприклад:



Особливості оксипохідних п'ятичленних гетероциклів. Зазвичай для синтезу α -фторованих етерів бензенового ряду як вихідні сполуки застосовують феноли [5–7]. Проте серед п'ятичленних гетероциклів в якості сполук, що за своїми властивостями подібні до фенолу, можна розглядати тільки 4-гідроксі-1,2-азоли [51]. Для більшості ж оксипохідних п'ятичленних гетероциклічних сполук переважає карбонільна таутомерна форма:



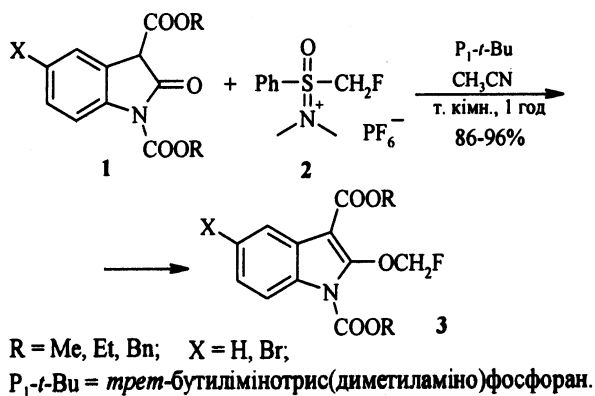
Це пояснюється участю гетероатома в стабіліза-

ції резонансних структур. Однак, в залежності від природи інших замісників у гетероциклічному кільці, можливе існування помітної кількості гідрокси-тауомера. Так, наприклад, арильні замісники в гетероциклічному ядрі стабілізують гідрокси-тауомер завдяки ефекту спряження, а групи, здатні утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, — за рахунок утворення такого зв'язку [51]. Вказані особливості будови і властивостей гідроксильних похідних п'ятичленних гетероциклічних сполук не дозволяють прямо екстраполювати методи, які зазвичай використовують з метою одержання α -фторованих естерів бензенного ряду, для синтезу фтороалкоксипохідних гетероциклів.

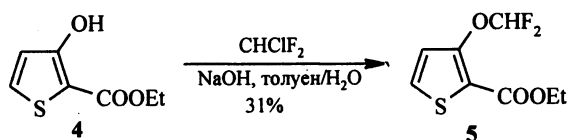
Для синтезу бензоанельованих п'ятичленних гетероциклічних сполук з фтороалкоксигрупами в бензеновому ядрі загалом придатні ті ж методи, що й для арилфтороалкілових естерів. Крім того, для одержання таких фтороалкоксизаміщених гетероциклів застосовують реакції циклізації похідних бензену, які вже містять фтороалкоксигрупи.

2. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом і фтороалкоксильними замісниками в гетероциклічному кільці. Взаємодію 2-оксипохідних індолів з монофторометилсульфоксидними солями 2 досліджено в роботі [15]. Для *N*-заміщених індолів 1 спостерігається селективне *O*-монофторометилування з високими виходами. При введенні в реакцію *N*-незаміщених 3-ацил-2-оксііндолів 2-фторометоксііндоли утворюються зі значно нижчим виходом, а при використанні 3-форміл-2-оксііндолів відбувається монофторометилування альдегідного атома оксигену:

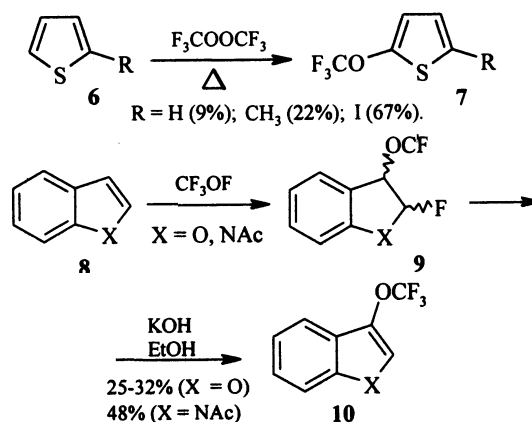


Дифторометилування п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом відомо на прикладі взаємодії оксипохідних тіофену з дифторкарбеном, генерованим з *трет*-бутилового естеру дифторохлорооцтової кислоти [52] або з фреону-22 [53]:

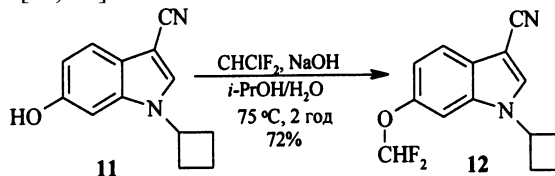


Успішному перебігу реакції у випадку тіофену 4 сприяє наявність у вихідній сполучі естерної групи, яка стабілізує тауомерну гідроксильну форму.

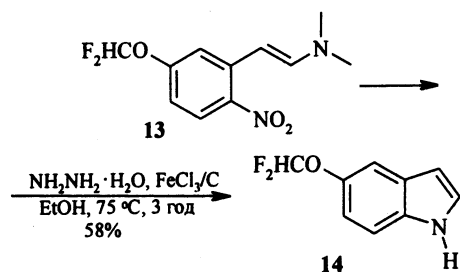
При взаємодії тіофенів 6 з CF_3OOCF_3 одержано трифторометокситіофени 7 [40]. *N*-Заміщені індоли і бензофуран реагують з CF_3OF з утворенням продуктів приєднання 9, які після відщеплення HF перетворюються на 3-трифторометоксипохідні 10 [39], при цьому трифторометоксііндол отримано з виходом 48 %:



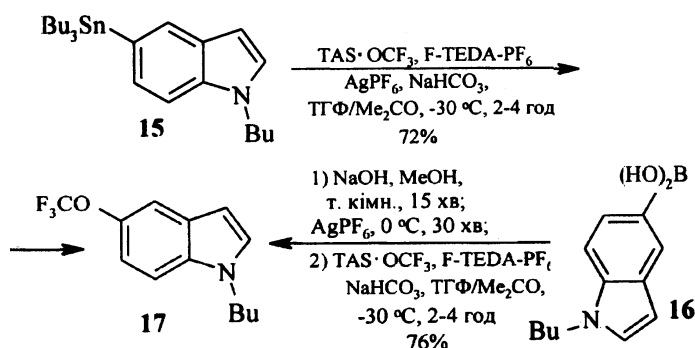
Бензоанельовані п'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом і фтороалкоксильними замісниками в бензеновому кільці. Індоли з OCHF_2 -групою в бензеновому кільці одержують дифторометилуванням *N*-незаміщеного гідроксііндолу 11 [54, 55]:



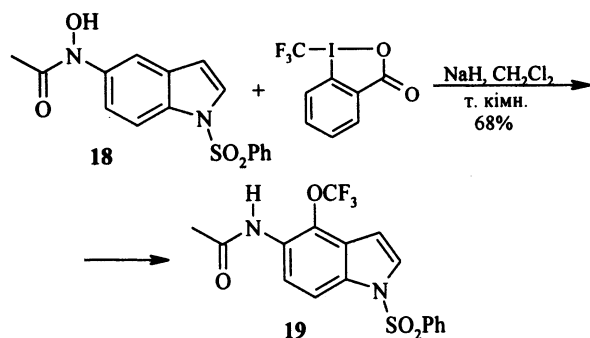
Іншим шляхом є циклізація енаміну 13, що вже містить дифторометоксигрупу в бензеновому кільці, за реакцією Леймгрубера-Бачо [55, 56]:



За реакцією індолістану **15** або індолілборної кислоти **16** з TAS·OCF₃ у присутності F-TEDA-PF₆ і AgPF₆ з високим виходом утворюється 5-трифторометоксііндол **17** [35]:

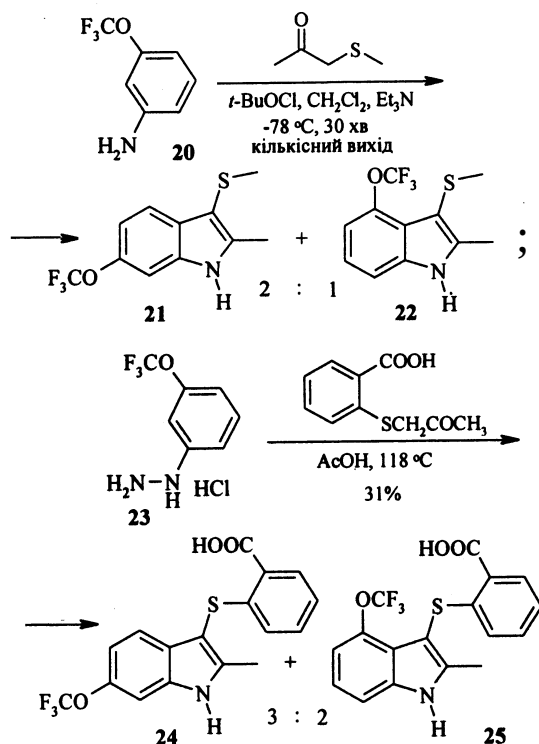


При взаємодії амідоксиму **18** з реактивом Тогні одержано трифторометоксііндол **19**. Реакція відбувається у дві стадії: при трифторометилуванні гідроксиламіногрупи сполуки **18** спочатку утворюється трифторометиламідоксим, OCF₃-група якого зазнає міграції в *орто*-положення [57]:

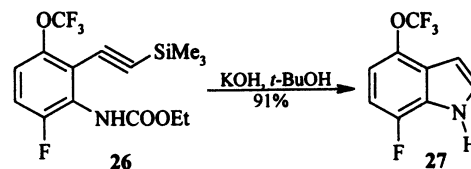


Іншим методом синтезу індолів з OCF₃-групою в бензеновому ядрі є взаємодія 3-трифторометоксіаніліну **20** з 1-(метилтіо)пропан-2-оном [58] або 3-трифторометоксифенілгідразину **23** з 2-(2-оксипропілтіо)бензойною кислотою [59, 60]. Слід підкреслити, що, незважаючи на зовнішню схожість і утворення в обох випадках суміші 4- і 6-трифторометоксііндолів, ці реакції відрізня-

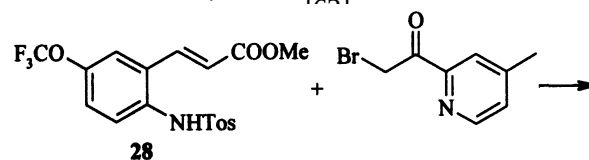
ються за механізмом. Так, при використанні в якості вихідної сполуки аніліну **20** спочатку утворюється азасульфонієва сіль, яка з кількісним виходом перетворюється на продукти **21** і **22** (синтез Гассмана). У випадку гідразину **23** утворення індолів **24** і **25** відбувається за реакцією Фішера, а вихід продуктів становить лише 31 %:

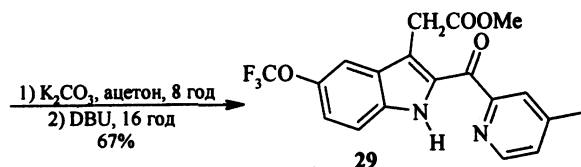


Трифторометоксизаміщені індоли отримують з високими виходами циклізацією похідних аніліну, що містять в *орто*-положенні ацетиленову функцію [61] або взаємодією OCF₃-вмісних анілінів з ацетиленами в присутності рутенієвих каталізаторів [62]:

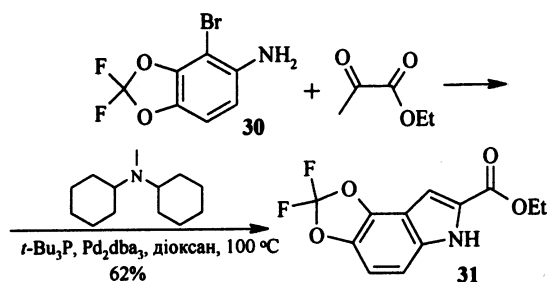


З трифторометоксивмісних *о*-аміностиренів утворюються відповідні індоліни, які легко пере-

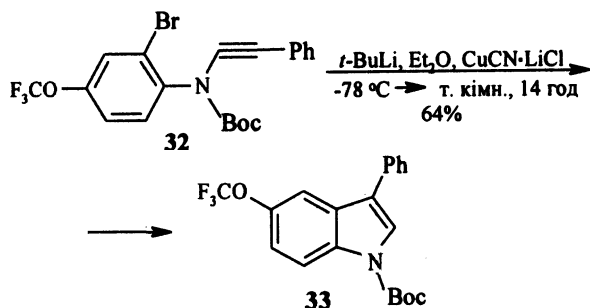




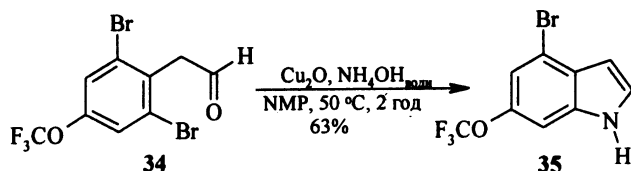
При взаємодії фтороалкоксивмісних *o*-галогеноанілінів з альдегідами або кетонами утворюються *N*-ариленаміни, циклізація яких у присутності паладієвих каталізаторів приводить до фтороалкоксіндолів [64]:



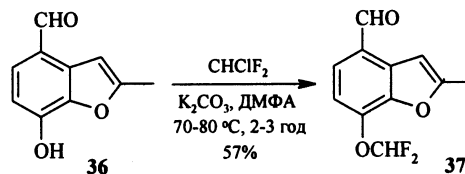
При дії *трет*-бутиллітію в присутності комплексу $CuCN \cdot 2LiCl$ *N*-арилінамід **32** циклізується з утворенням індолу **33** [65]:



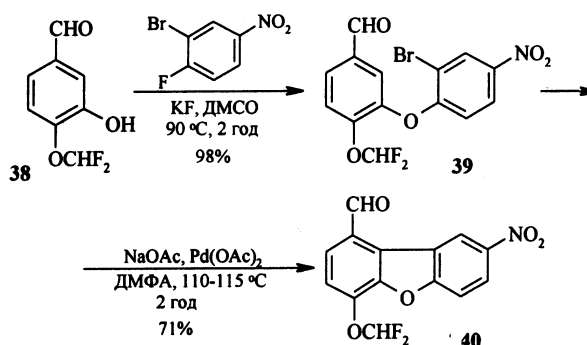
Обробкою альдегіду **34** водним розчином амоніаку в присутності Cu_2O одержано трифторометоксіндол **35** [66]:



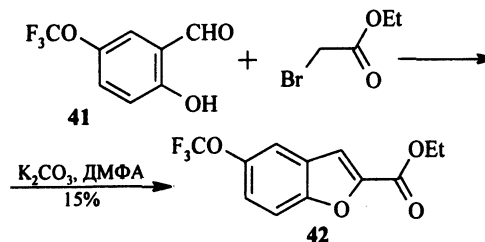
Взаємодією гідроксивмісних бензофуранів з дифторокарбеном з препаративними виходами отримано відповідні дифторометилі етери. Для генерації дифторокарбену у цих випадках використовують дифторохлорометан [67] або дифторохлорооцтову кислоту [68]:



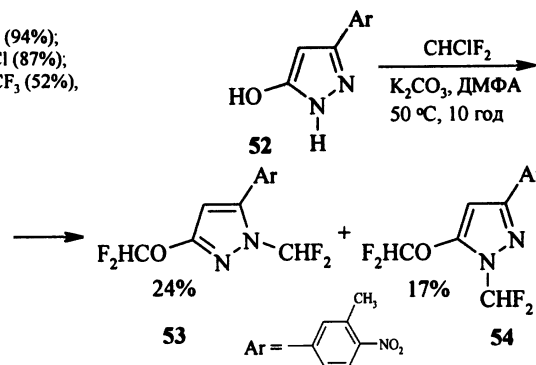
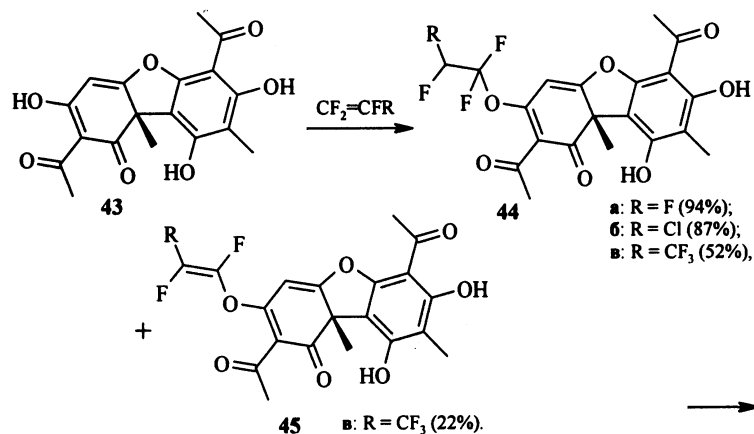
o-Дифторометоксизаміщені феноли реагують з *o*-бромфторобенzenами з утворенням діариліових етерів, циклізація яких при каталізі паладій діацетатом приводить до дифторометоксивмісних дибензофуранів [69]:



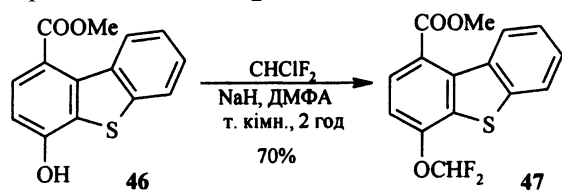
Для одержання бензофуранів з OCF_3 -замісником у бензеновому кільці проводять циклізацію похідних α -бромооцтової кислоти з саліциловим альдегідом **41**, який у положенні 5 містить трифторометоксигрупу [70], однак вихід трифторометоксибензофурану **42** є низьким:



Взаємодію уснинової кислоти **43** з фторованими олефінами досліджено в роботі [45]. У результаті приєднання дибензофурандіону **43** до фторованих олефінів утворюються етери **44**, вихід яких зменшується в ряду $CF_2=CF_2 > CF_2=CFCl > CF_2=CFClCF_3$. Так, вихід тетрафтороетокси похідної **44a**, одержаної внаслідок приєднання уснинової кислоти **43** до тетрафтороетилену, становить 94%. В той же час при взаємодії сполуки **43** з гексафторпропеном, крім гексафторпропоксивмісного продукту (**44b**), виділено також олефін **45b**:

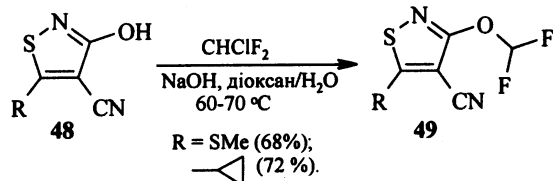


Фтороалкоксизаміщені дибензотіофени відомі на прикладі дифторометоксидибензотіофену **47**, який вдалося одержати з виходом 70 % при взаємодії гідроксипохідної **46** з дифторокарбеном, генерованим з CHClF_2 [67]:

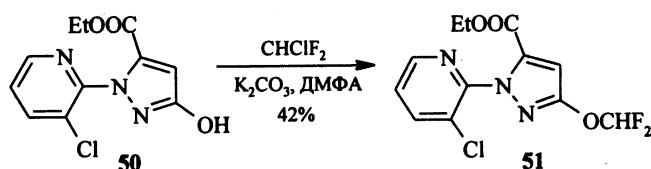


3. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами

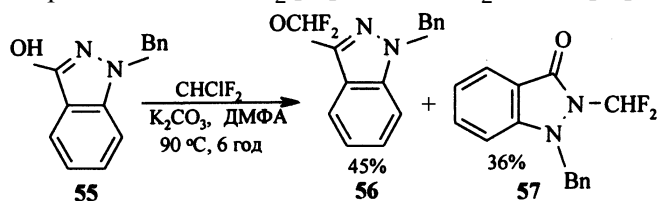
1,2-Азолі з фтороалкоксигрупами в гетероциклічному кільці. Взаємодією 3-гідроксипохідних ізотіазолу **48** з фреоном-22 з високими виходами одержано дифторометилкові етери **49** [71]:



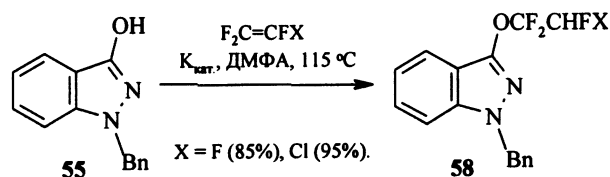
При дії на *N*-заміщені 3(5)- або 4-гідроксипіразолі дифторокарбену, генерованого з дифторохлорометану [72–77] або тригалогеноацетатів [78], утворюються відповідні дифторометоксипохідні:



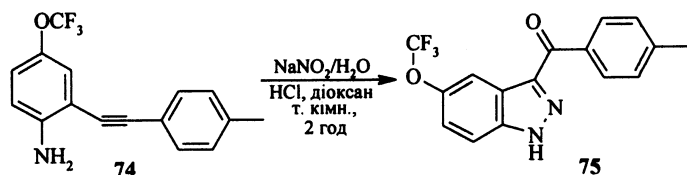
Індазолі з дифторометоксигрупою в гетероциклічному кільці утворюються при взаємодії *N*-бензиліндазолів з дифторокарбеном, генерованим з CHClF_2 [44] або з CClF_2COOH [79]:



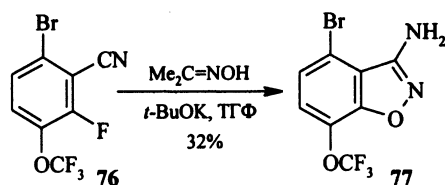
Внаслідок приєднання 3-гідроксипіразолів [80], 4-гідроксипіразолів [77] або індазолу **55** [44] до фторованих олефінів з високими виходами одержують відповідні фтороалкілові етери:



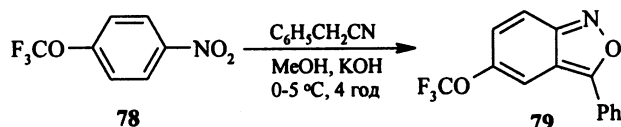
Взаємодія індазолу **55** з 1,1-дифтороетиленом приводить до утворення, головним чином, α -фторовінілового етеру, а також невеликої кількості продукту приєднання — 1,1-дифтороетилового етеру. При використанні 1,2-дифтородихлороетилену вихід індазолу **59** становить 89 % [44]. Індазол **55** взаємодіє з поліфторогалогеноалканами за галогенофільним механізмом. У випадку CF_2Br_2 утворюється суміш продуктів *O*- та *N*-алкілювання, а у випадку $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ або $\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$ з високими виходами відбувається селективне *O*-алкілювання [44]:



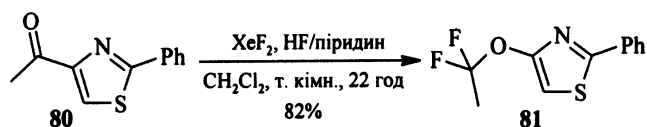
o-Фторозаміщені нітрили реагують з оксимами [88] або з ацетогідроксатовими кислотами [89]. Так, при використанні оксиму ацетону відбувається циклізація з утворенням 1,2-бензізоксазолу 77 [88]:



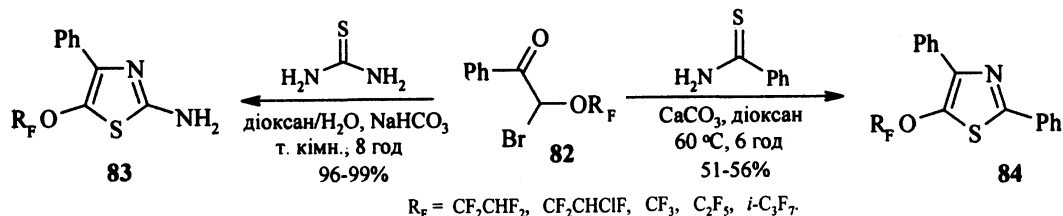
Фторометоксизаміщені 2,1-бензізоксазоли одержано за реакцією нітробензену 78 і фенілацетонітрилу [90]:



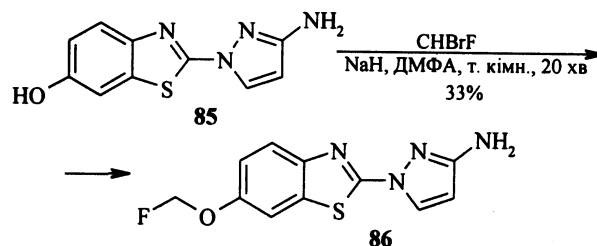
1,3-Азولي з фтороалкоксигрупами в гетероциклічному кільці. Тіазоли, бензотіазоли та бензімідазоли з α,α -дифтороалкоксигрупами отримані при дії на ацильовані похідні XeF_2 і комплексу HF /піридин [31]:



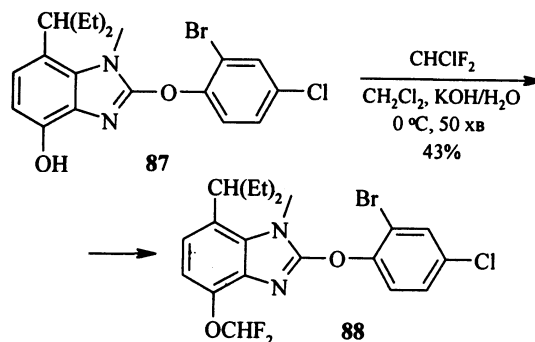
Новий підхід до синтезу гетероциклічних сполук з полі- і перфтороалкоксильними замісниками в гетероциклічному ядрі, який полягає в циклізації фтороалкоксильних аліфатичних попередників, запропоновано в роботі [91]. Так, взаємодією бромоацетофенонів 82 і тиосечовин або тіоамідів за реакцією циклізації Ганча з високими виходами одержано полі- і перфтороалкокситі



Бензо-1,3-азоли з фтороалкоксигрупами в бензеновому кільці. Монофторометоксисмісні бензоанельовані 1,3-азоли відомі на прикладі 6-монофторометоксибензотіазолу 86, який утворюється при взаємодії бензотіазолу 85 з бромометаном [92]:

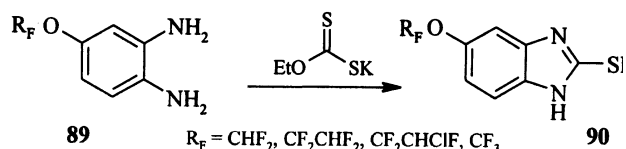


Дифторометилування гідроксипохідних *N*-заміщених бензімідазолів дифторокарбеном, генерованим з фреону-22 [93] або $\text{CClF}_2\text{COONa}$ [94], дозволяє одержати бензімідазоли з OCHF_2 -групою в бензеновому ядрі:

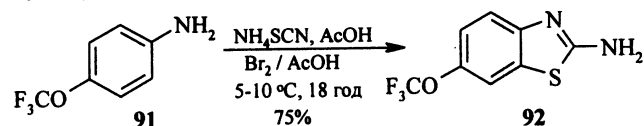


Для синтезу бензо-1,3-азолів з фтороалкоксигрупами в бензеновому ядрі використовують фтороалкоксильні *o*-фенілендіаміни, *o*-амінофеноли або *o*-амінотіофеноли. Циклізація таких попередників відбувається при дії органічних кислот [95, 96], їх похідних (ангідридів [48, 68, 95, 97], ортоєфірів [98], нітрів [99]) або альдегідів у присутності окисників [95]. Також застосовують фосгени [96, 100, 101], карбонілдіімідазол [96], (діімідазоліл)метанімін [102], сечовини [103], калій ксантогенат [96, 100], сірковуглець [104, 105], ізотіоціан

нопохідні [100] або діетилазодикарбоксилат [106]:

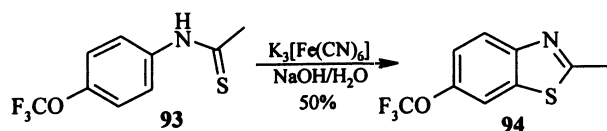


Зручним методом одержання фтороалкоксильованих 2-амінобензотіазолів є взаємодія фтороалкоксильованих анілінів з роданидами [86, 103, 107–109]. При додаванні бромиду роданиду в оцтову кислоту до реакційної суміші, яка містить анілінієву сіль і роданид, відбувається генерація родану, який атакує *орто*-положення по відношенню до аміногрупи. Циклізація *о*-роданоаніліну, що утворився, приводить до 2-амінобензотіазолу. Ця реакція була використана для синтезу 2-аміно-6-трифторометоксибензотіазолу **92** (препарату Рилузол) [107]:

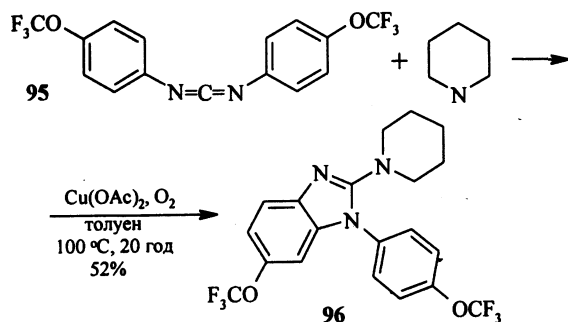


Слід зазначити, що за аналогічною реакцією одержано 2-амінобензотіазоли з OCHF_2 - [86], OCF_2CHF_2 - [103] і OC_2F_5 - [103] групами, які проявляють антиглютаматні і нейропротекторні властивості [103].

Для одержання бензотіазолів з фтороалкоксильними замісниками в бензеновому кільці використовують також окиснювальну циклізацію тіоамідів [97]:

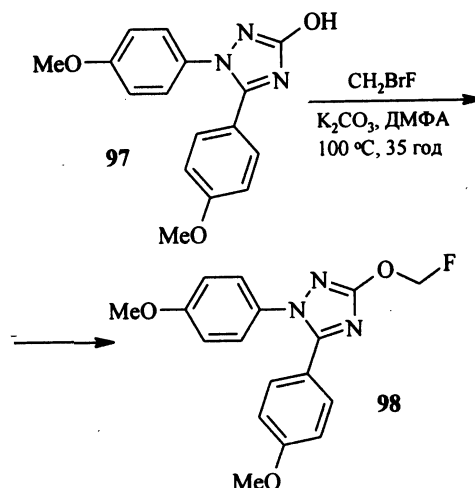


Біс(трифторометокси)фенілкарбодіімід **95** реагує з піперидином в присутності купрум (II) ацетату і кисню з утворенням бензімідазолу **96** [110]:

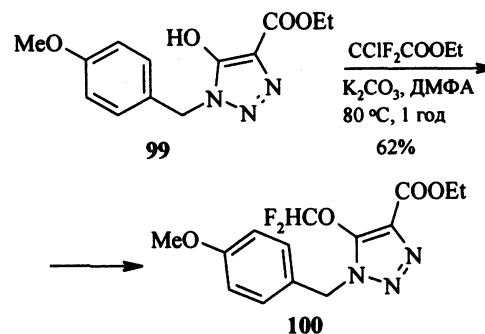


4. Фтороалкоксильовані п'ятичленні гетероцикли з трьома гетероатомами

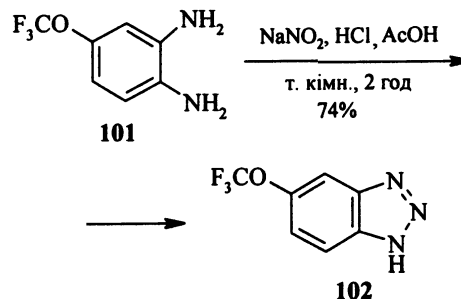
Монофторометоксизаміщений 1,2,4-триазол **98** утворюється при алкілюванні 3-гідрокситриазолу **97** бромометаном [111]:



У результаті взаємодії *N*-заміщеного 5-гідрокситриазолу **99** з дифторокарбеном, генерованим з етилдифторохлороацетату, одержано дифторометильовий етер 1,2,3-триазолу **100** [112]:

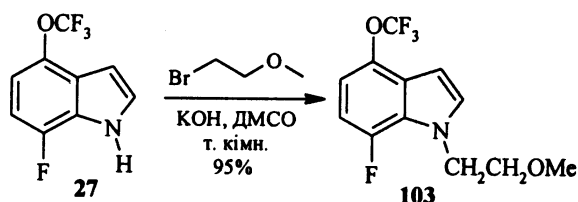


5-Трифторометоксибензотриазол **102** отримано з високим виходом з відповідного *о*-фенілендіаміну **101** [113]:



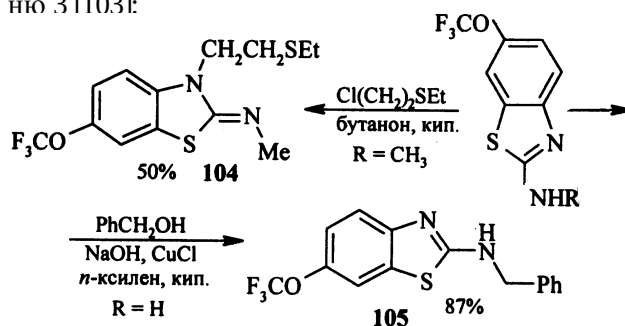
5. Властивості фтороалкоксильованих п'ятичленних гетероциклічних сполук

Ди- і трифторометоксисвмісні *N*-незаміщені п'ятичленні гетероциклічні сполуки можна успішно алкілювати по ендоециклічному атому нітрогену [58, 60, 61, 112–115]:



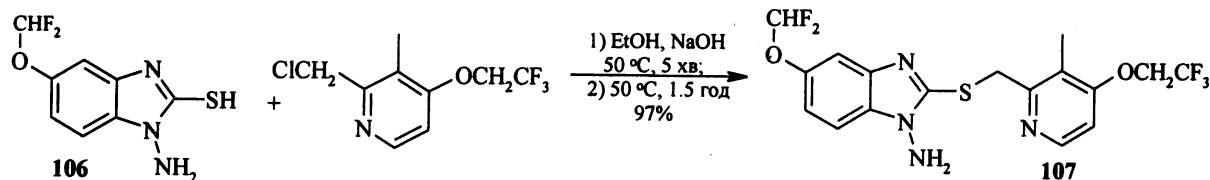
Фтороалкоксисвмісні 2-заміщені бензотіазолі і *N*-етил-2-метилбензімідазоли вдається перетворити на четвертинні солі при нагріванні з етиловим естером *n*-толуенсульфокислоти [48, 97] або з метил трифлатом [116].

2-Аміно-6-трифторометоксибензотіазолі в залежності від умов і реагентів можна алкілювати по ендоециклічному [103] або екзоциклічному [117] атому нітрогену. Так, при взаємодії 2-метиламіно-6-трифторометоксибензотіазолу з алкіл галогенідами одержано продукти *N*-алкілювання по положенню 3 [103]:

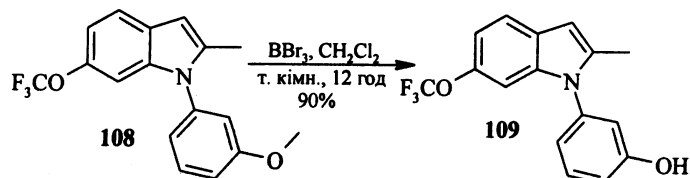


В той же час 2-аміно-6-трифторометоксибензотіазол реагує в присутності NaOH з бензиловим спиртом при каталізі CuCl з утворенням продуктів заміщення по екзоциклічному атому нітрогену [117].

Алкілюванням фтороалкоксильованих 2-меркаптобензо-1,3-азолів по атому сульфуру отримано відповідні сульфіді [101, 103–105, 116, 118, 119]:

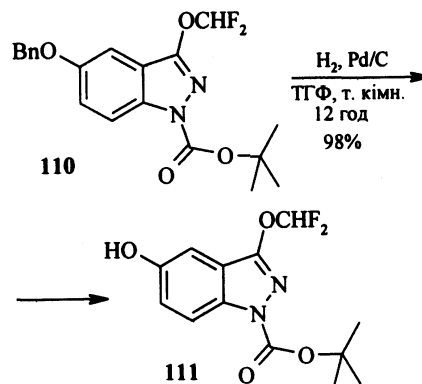


Метоксигрупа індолів і бензо-1,3-азолів може бути трансформована в гідроксильну при дії BBr₃ [58] або бромоводневої кислоти [109] зі збереженням OCF₃-замісника:



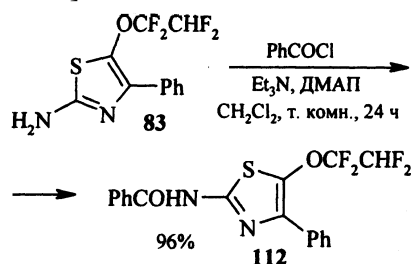
При обробці *N*-триметилсилілетоксиметил-5-трифторометокси-2-(піразол-1-іл)бензімідазолу соляною кислотою знімається захисна триметилсилілетоксиметильна (SEM) група [115].

Зняття захисної *n*-метоксibenзильної групи азолів, бензильованих по ендоециклічному атому нітрогену, відбувається при дії CF₃COOH [44] або церій (IV) амоній нітрату [112]. В умовах каталітичного гідрування в присутності паладію успішно реалізується *O*-дебензильовання, а дифторометоксильна і *трет*-бутоксикарбонільна групи зберігаються [79]:



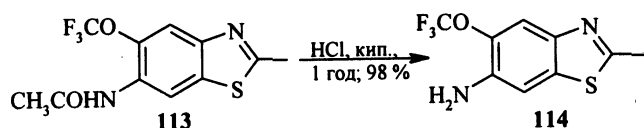
N-Незаміщені п'ятичленні гетероцикли з фтороалкоксигрупами можна ацилювати по ендоециклічному атому нітрогену. Так, взаємодією етилового естеру 5-трифторометоксіндазол-3-ілкарбоненової кислоти з хлороангідридами ароматичних кислот у присутності Et₃N одержано відповідні продукти *N*-ацилювання [87]. Амінопохідні фтороалкоксильованих тіазолів, бензотіа-

золів, бензоксазолів і *N*-заміщених індолів, інд-азолів та бензотриазолів можна ацилювати по екзоциклічному атому нітрогену [86, 102, 108, 113, 120–123]:

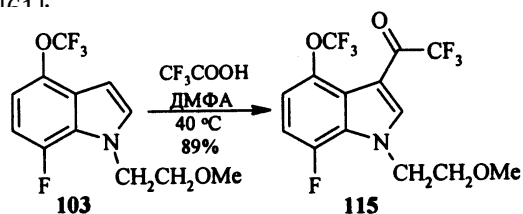


При взаємодії 2-амінотіазолу **83** з сульфонілгалогенідами утворюються сульфаміди [123].

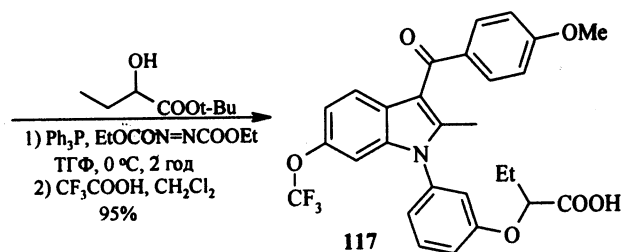
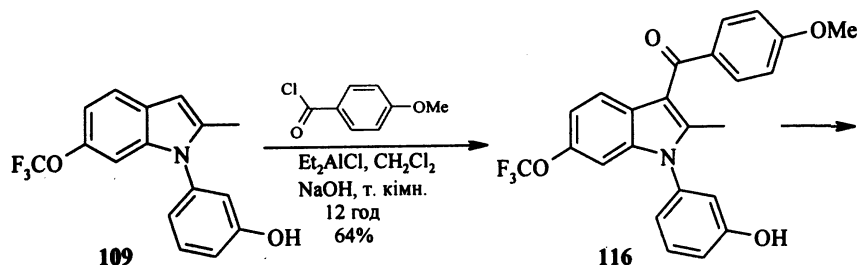
Зняття захисної *tert*-бутоксикарбонільної групи *N-tert*-бутоксикарбоніл-4-бро-мо-6-дифторометоксііндазолу вдається здійснити при обробці субстрату трифторооцтовою кислотою [84]. Де-ацилювання амідів відбувається без деструкції фтороалкоксигрупи при обробці бромоводневою або соляною кислотами [97, 101, 104]:



Ацилюванням трифторометоксизаміщено-го індолу **103** по положенню 3 трифторооцтовою кислотою з високими виходами одержано індол **115** [61].

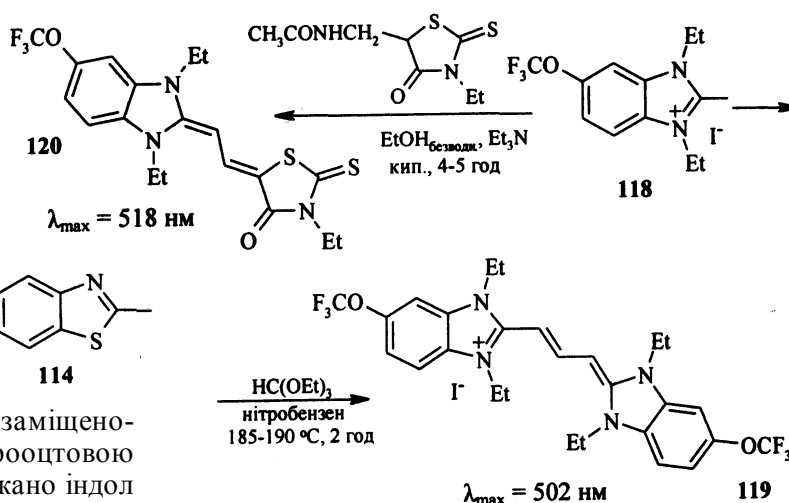


При взаємодії індолу **109** з хлороангідри-дом *n*-метоксibenзойної кислоти при каталізі



На основі індолу **116** створено протидіабетичний препарат **117**, який знаходиться на етапі доклінічних досліджень [58].

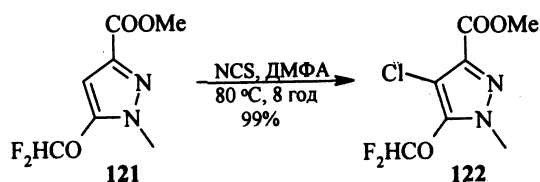
При конденсації фтороалкоксивмісних 1,3-діетил-2-метилбензімідазолій йодидів (**118**) з ор-тотіазидами одержано карбоціанінові барвники (**119**), а при взаємодії з 3-етил-5-ацетанілідомети-ленроданіном — відповідні мероціаніни (**120**) [48]:



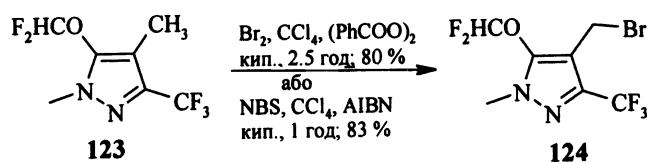
Для фтороалкоксильованих 2-метилбензоті-азолій йодидів характерні аналогічні реакції [48, 97].

Галогенування дифторометоксипіразолів по положенню 4 проводять, використовуючи суль-фурил хлорид SO₂Cl₂ [75, 76], *N*-хлоросукцинімід (NCS) [124], Br₂ [124], I₂ у присутності церій (IV) амоній нітрату [124] (схему див. на с. 16). Необхідно відмітити, що галогенопохідні **122** прояв-ляють гербіцидні властивості [75, 76, 89].

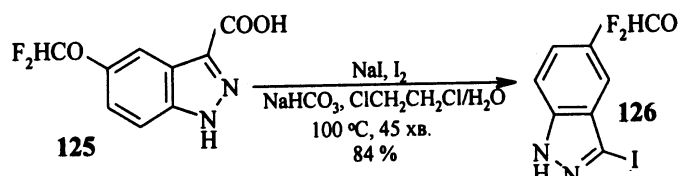
Бромуванням 6-трифторо-метоксibenзотіазолу **92** [125] або похідної 6-дифторометоксіін-долу [54] бромом в оцтовій ки-слоті одержано відповідні про-дукти бромування анельова-ного бензенового кільця. При



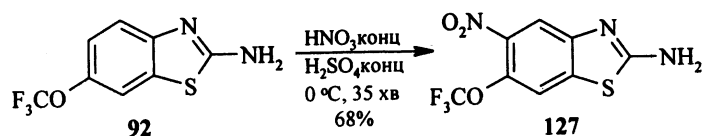
обробці бромом у присутності бензоїл пероксиду або *N*-бромосукциніміду (NBS) і азобісізо-бутиронітрилу (AIBN) здійснюється бромування метильної групи положення 4 піразольного циклу [73], а при дії на 5-дифторометокси-3-толілпіразол NBS при УФ-опроміненні — галогенування метильної групи толільного замісника з утворенням відповідної дибромометильної похідної [75, 76]:



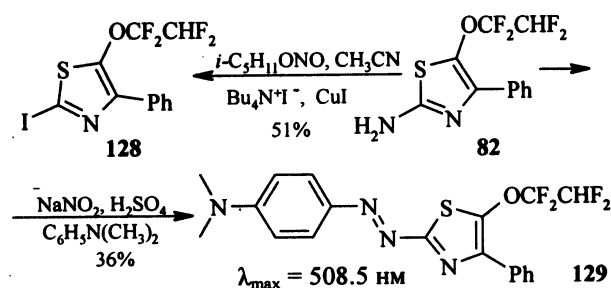
Нагріванням індазол-3-ілкарбонової кислоти **125** в присутності NaI і I₂ за реакцією Хундیکера–Бородіна одержано 3-йодоіндазол **126** [114]:



З високим виходом та збереженням OCF₃-замісника відбувається нітрування 6-трифторометоксибензотіазолів [125]:

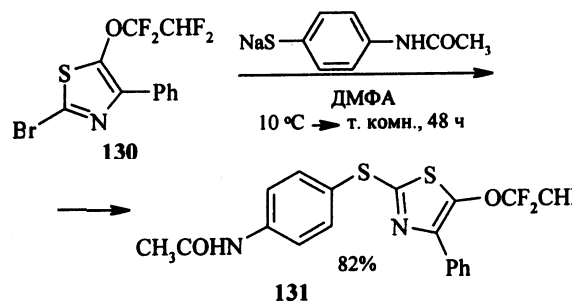


На основі 2-амінотіазолу **83** одержано солі діазонію, які були використані для отримання 2-галогенотіазолів і в реакції азосполучення [123]:

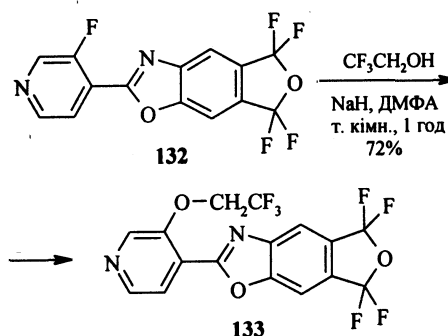


При діазотуванні 2-аміно-6-трифторометоксисбензотіазолу нітрозилсірчаною кислотою і подальшій взаємодії з похідними *N,N*-діалкіланіліну отримано азобарвники ($\lambda_{\text{max}} = 515\text{--}530\text{ nm}$), здатні забарвлювати ацетатне або поліакрилонітрильне волокно [107]. При дії нітриту натрію в соляній кислоті на трифторометоксисивмісний 4-амінобензотіазол утворюється сіль діазонію, яка при подальшій обробці H₃PO₂ з високим виходом і без деструкції OCF₃-групи перетворюється на продукт дедіазотування [97].

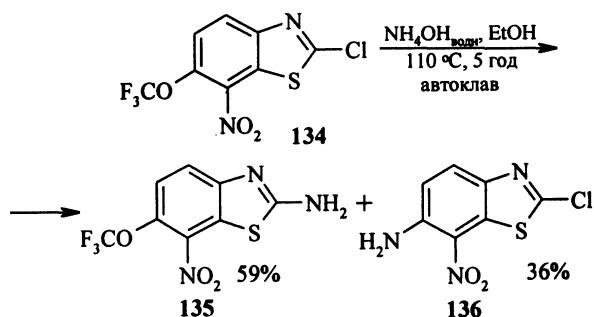
За електронними властивостями трифторометоксигрупа подібна до атомів хлору і фтору, тому її та інші фтороалкоксильні замісники можна розглядати як псевдогалогени [7, 9, 90]. Проте атом галогену в положенні 2 фтороалкоксизаміщених 1,3-азолів може бути заміщений *S*-[73, 123] або *N*-нуклеофілами [100, 103, 115, 125] зі збереженням фтороалкоксигрупи:



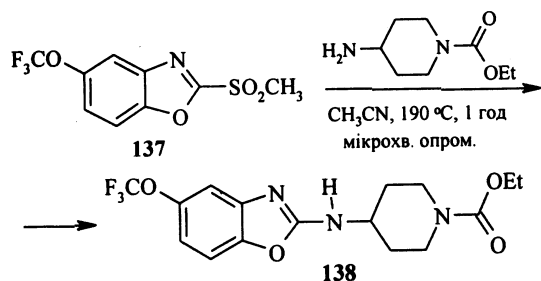
Атом фтору піридинового циклу успішно заміщується на трифтороетоксигрупу при дії натрій трифтороетаноляту на бензодіоксол **132** [106]:



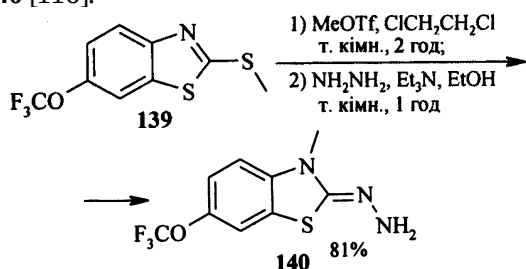
У той же час при взаємодії 2-хлоробензотіазолу **134** з 33%-м водним розчином амоніаку утворюється суміш продуктів заміщення атома хлору (сполука **135**) або OCF₃-групи (сполука **136**) [125]:



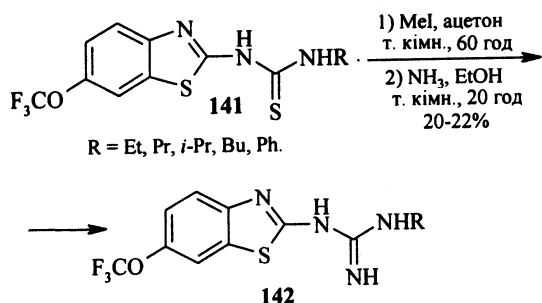
Трифторометоксибензоксазол **137** реагує з похідним 4-амінопіперидину при мікрохвильовому опроміненні з утворенням продукту **138** [101]:



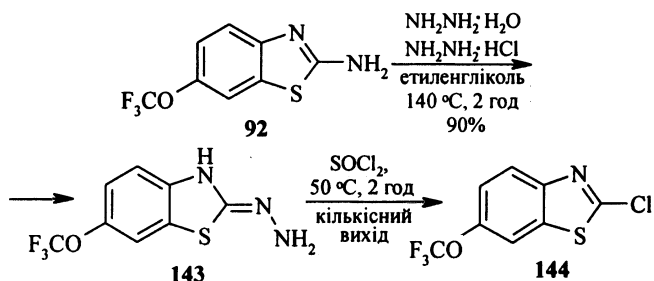
Обробка трифторометансульфонату, одержаного взаємодією 2-метилтіобензотіазолу **139** з метил трифлатом, розчином гідрозину в етанолі в присутності Et₃N приводить до сполуки **140** [116]:



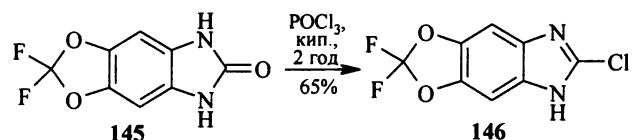
Тіосечовини **141** при дії метил йодиду і подальшій обробці етанольним розчином амоніаку перетворюються на гуанідини **142** [108]:



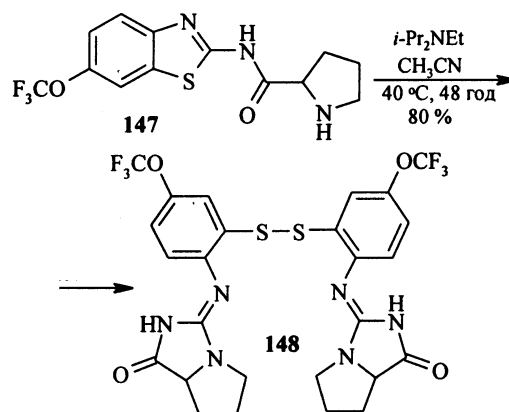
2-Амінобензотіазол **92** реагує з гідрозиним з утворенням похідної **143**, яка при дії тіоніл хлориду з кількісним виходом перетворюється на 2-хлоробензотіазол **144** [103, 125]:



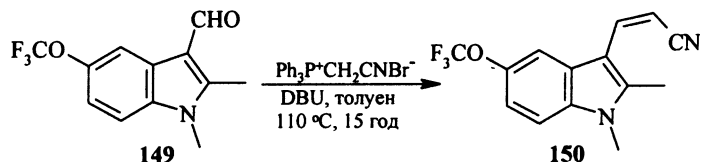
2-Хлоробензімідазол **146** утворюється при дії POCl₃ на сполуку **145** [100]:



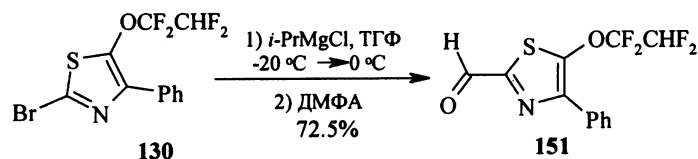
Встановлено, що нагрівання 2-аміно-6-трифторометоксибензотіазолу **92** з розчином луку приводить до розкриття тіазольного циклу з утворенням 2-аміно-5-трифторометокситіофену [121]. У присутності діізопропілетиламіну амід **147** перегрупується з розкриттям тіазольного циклу і подальшим утворенням дисульфіді **148** [122]:



Показано, що трифторометоксигрупа зберігається при взаємодії альдегідів з (ціанометил)-трифенілфосфоній бромідом [120]:



2-Бромотіазол **130** [123] і 1-метил-3-йодо-5-дифторометоксііндазол [114] легко реагують з *i*-PrMgCl з утворенням відповідних реактивів Грин'єра, які були використані для подальших перетворень. Наприклад, у випадку сполуки **130** після додавання диметилформаміду як електрофільного реагенту з високим виходом одержано альдегід **151** [123].

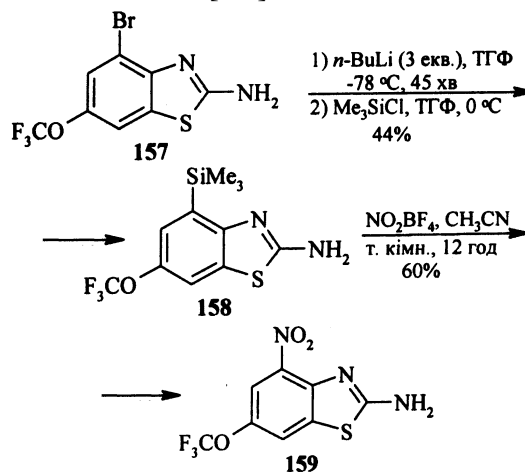


Зауважимо, що деструкція груп OCHF_2 і OCF_2CHF_2 не відбувається, незважаючи на те, що ці замісники містять кислий атом гідрогену.

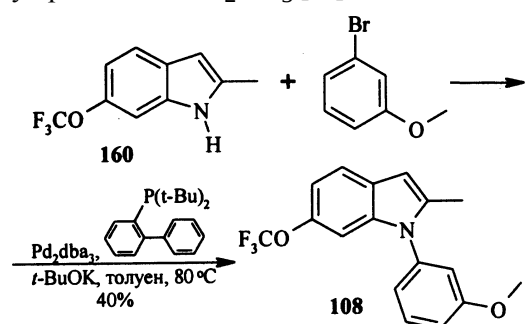
При дії лігій діізопропіламіду на індол **12** відбувається *S*-депротонування [54]. Одержана лігівна похідна взаємодіє з Bu_3SnI була перетворена на відповідний станан, який вступає в реакцію кросс-сполучення за Стілліє [54]. При взаємодії сполуки **154** з метиллітієм і *n*-бутиллітієм утворюється лігівна похідна, яка при обробці триізопропілборатом перетворюється на борний етер. Подальше окиснення останнього калій пероксимоносульфатом приводить до 5-гідроксііндолу **155** [54]. Взаємодією 5-бромоіндолу **154** з метилцинк хлоридом при каталізі PdCl_2dppf за реакцією Негіші одержано 5-метиліндол **156** [54] (див. схему нижче). У роботі [54] досліджено противірусні властивості сполук **12**, **155** і **156**.

При обробці 4-бромобензотіазолу **157** *n*-бутиллітієм з подальшим додаванням Me_3SiCl отримано силілову похідну **158**, яка при дії нітроній тетрафтороборату перетворюється на 4-ніт-

робензотіазол **159** [125]:

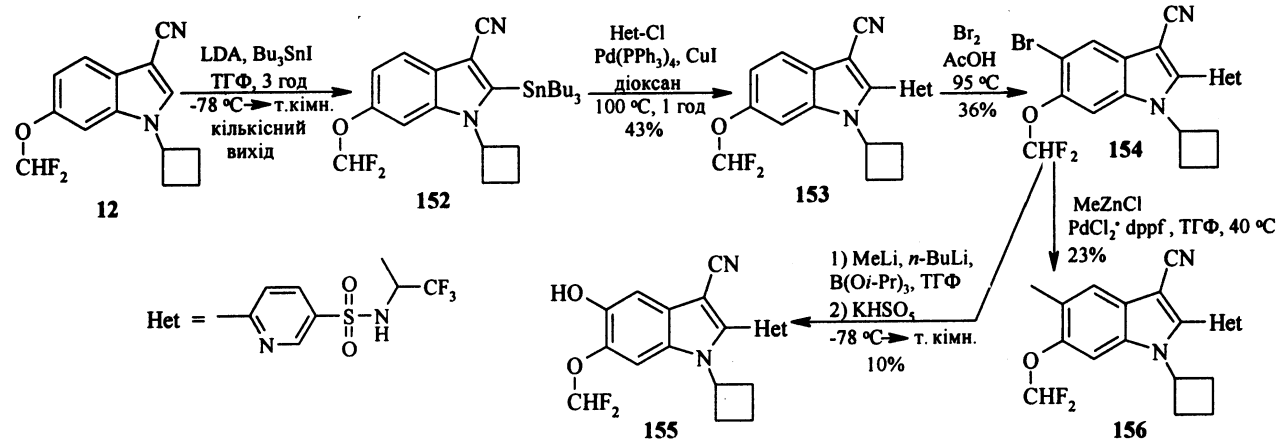


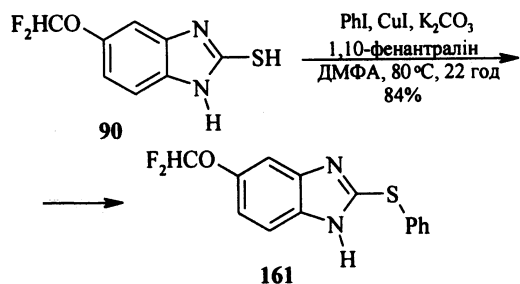
6-Трифторометоксііндол **160** можна успішно арилувати по ендоециклічному атому нітрогену при каталізі Pd_2dba_3 [58]:



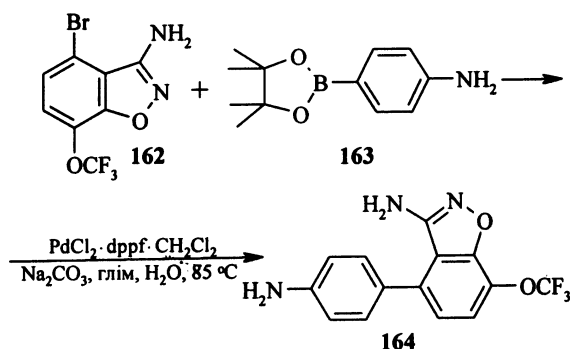
Дифторометоксигрупа 2-меркаптобензімідазолу **90** зберігається при *S*-арилуванні в присутності CuI [126] (див. схему на с. 19).

Однак при арилуванні 2-амінотіазолу **82** в аналогічних умовах спостерігається деструкція тетрафтороалкоксильного замісника [123].

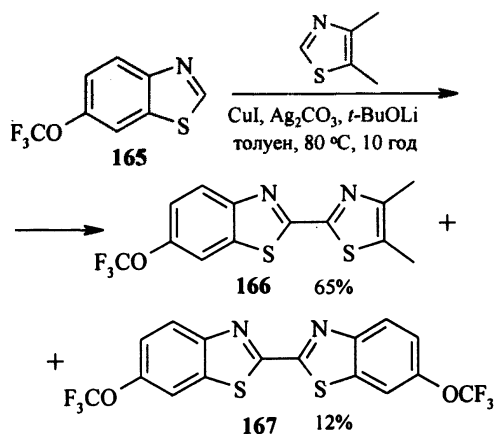




Група OCF_3 зберігається при арилуванні 4-бromo-1,2-бензізоксазолу **162** пінаколілборним естером **163** за реакцією Сузукі [89]:

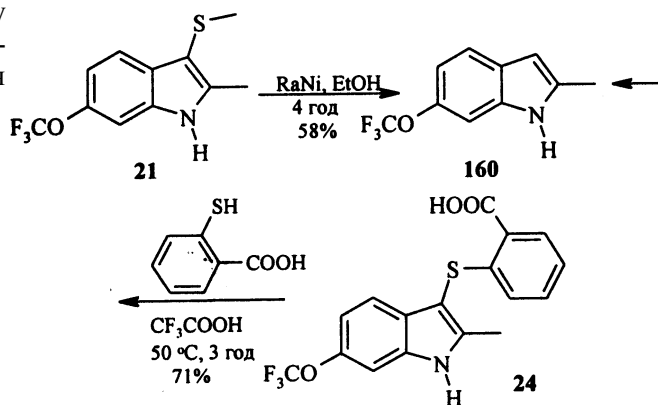


При взаємодії бензотіазолу **165** з 4,5-диметилтіазолом в присутності літій *трет*-бутилату і Ag_2CO_3 при каталізі CuI відбувається кросс-сполучення з дегідрогенізацією, і утворюється суміш продуктів **166** і **167** [127]:



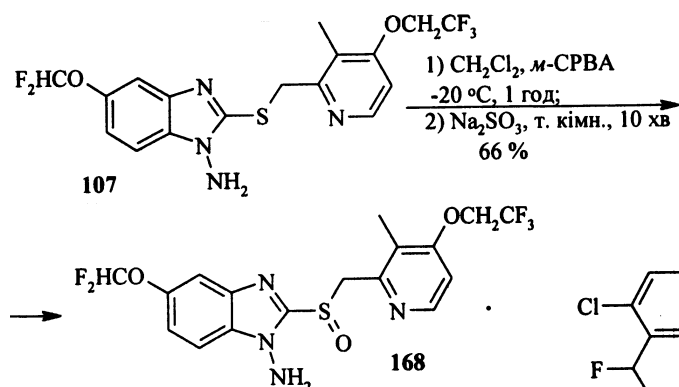
Фтороалкоксильні замісники стійкі по відношенню до відновлюючих агентів і зберігаються в умовах каталітичного гідрування. Так, при відновленні ди- і трифторометоксисвмісних індолів натрій ціаноборгідридом утворюються відповідні індоліни [55]. При дії діізобутилалюмі-

ній гідриду естерна функція етилового естеру *n*-(3-трифторометил-5-дифторометоксипіразол-1-іл)бензойної кислоти успішно перетворюється на гідроксиметильну групу [74]. Альдоксимна група оксимів (5-трифторометоксіндол-3-іл)карбальдегідів відновлюється до амінофункції при обробці нікелем Ренея [120]. При дії нікелю Ренея на (5-трифторометоксіндол-3-іл)акрилонітрили (наприклад, на сполуку **150**) відбувається відновлення подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку і ціаногрупи [120]. Нітрогрупа бензенового кільця 2-аміно-6-трифторометоксибензотіазолу перетворюється на аміногрупу при відновленні залізом [128]. При каталітичному гідруванні в присутності нікелю Ренея нітрогрупа похідної 6-трифторометокси-1-(5-нітропіримідин-2-іл)бензімідазолу відновлюється до амінофункції [129]. Відновлення 2-бромо-4-феніл-5-тетрафтороетокситіазолу воднем при каталізі паладієм з високим виходом приводить до 4-феніл-5-тетрафтороетокситіазолу [123]. При відновлювальному десульфуванні метилсульфіду **21** в присутності нікелю Ренея [58], а арилсульфіду **24** — при дії тіосаліцилової кислоти [59], з препаративними виходами утворюється трифторометоксіндол **160**:



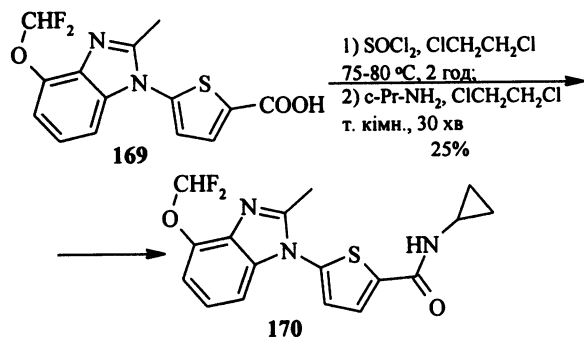
Гідроксиметильну групу *N*-(*n*-гідроксиметилфеніл)-3-трифторометил-5-дифторометоксипіразолу вдається окиснити до альдегідної функції дією MnO_2 [74]. Альдегідна група *N*-метил-3-(3-форміл-6-фторо-4-хлорофеніл)-5-дифторометокси-4-хлоропіразолу перетворюється на карбоксильну при обробці сумішшю NaOCl і H_2O_2 [75, 76]. Фтороалкоксильні замісники зберігаються при окисненні атома сульфуру сульфідів дією *m*-хлоронадбензойної кислоти (*m*-CPBA) [73, 104, 118], суміші NaOCl і H_2O_2 [104, 118], H_2O_2

[119] або натрій перкарбонату [100], наприклад:



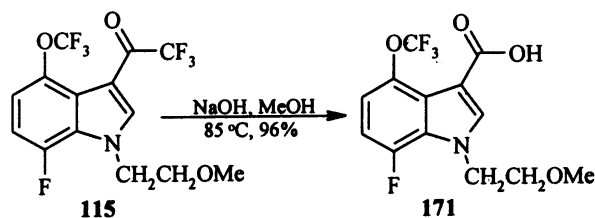
Для окиснення фтороалкоксивмісних сульфідів використовують також гідропероксид кумену [130] або *трет*-бутилгідропероксид [131] при каталізі комплексами титану.

При обробці кислоти **169** SOCl_2 утворюється хлорангідрид. Подальшою взаємодією його з циклопропіламіном одержано амід **170**, який проявляє протималарійні властивості [98]:

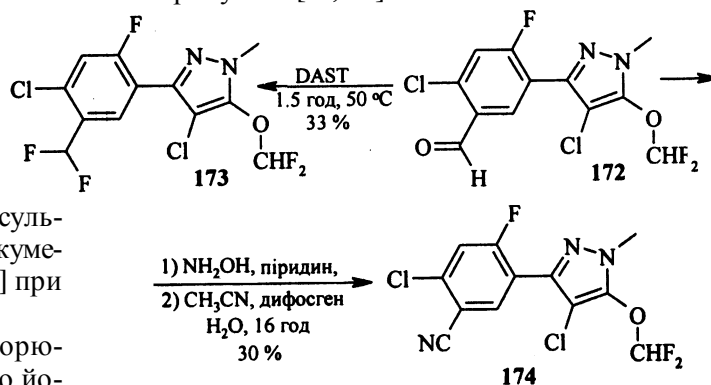


5-Трифторометоксіндазол-3-ілкарбонова кислота естерифікується в типових умовах зі збереженням замісника OCF_3 [87].

Гідроліз естерів при дії LiOH [98, 115] або NaOH [63] відбувається успішно і без деструкції фтороалкоксигрупи. При обробці розчином NaOH відбувається гідроліз трифторометилацетильного фрагменту індолу **115** [61]:



Альдегідна група піразолу **172** може бути трансформована в дифторометильну (піразол **173**) при взаємодії з DAST [75, 76]. При дії гідроксиламіну на 5-трифторометокси-3-форміліндоли [120] або альдегід **172** утворюються оксими, які були використані для подальших перетворень, — зокрема, для одержання нітрилу **174** [75, 76]:



6. Застосування п'ятичленних фтороалкоксивмісних гетероциклічних сполук

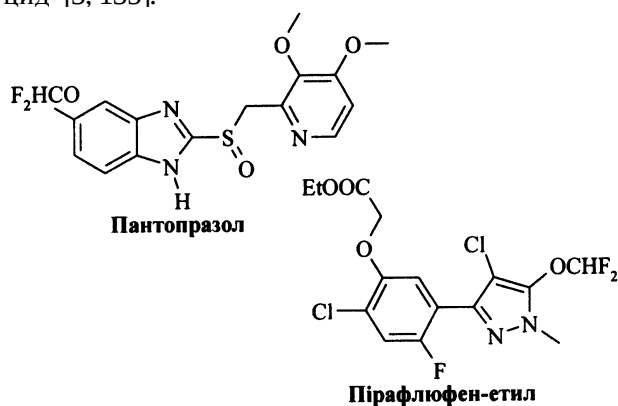
Фтороалкоксивмісні похідні п'ятичленних гетероциклічних сполук використовують як лікарські препарати і засоби захисту рослин. Так, 2-аміно-6-трифторометоксибензотіазол (Рилузол) вперше синтезовано Л.М.Ягупольським у відділі фтороорганічної хімії Інституту органічної хімії НАН України в 1963 році [107]. Співробітниками відділу фтороорганічної хімії ІОХ НАН України у співпраці з ПАО НПЦ "Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод" покращено технологію одержання препарату і запроваджено його у виробництво і клінічну практику під назвою "Боризол" [132]. Він успішно використовується для лікування бокового аміотрофічного склерозу [4].



Пантопразол розроблений у 1992 році Byk Gulden Pharmaceuticals у співпраці з SmithKline Beecham Pharmaceuticals Ltd. [118]. Він є інгібітором активності (H^+/K^+) -АТФази, проявляє антибактеріальну активність по відношенню до *Helicobacter pylori* і використовується як проти-

разковий агент [3, 4]. У 2000 році цей препарат під назвою Protonix® був схвалений FDA (Food and Drug Administration) [133].

Пірафлюфен-етил синтезовано Nihon Nohyaku Company, Ltd. у 1991 році [134]. Він є інгібітором протопорфіриноген IX оксидази і застосовується як селективний контактний гербіцид [3, 135].



ВИСНОВКИ. Взаємодія гідрокси- і дифторокарбенів у синтезі бензоанельованих похідних з *m*-трифторометоксіаніліну стали класичними методами одержання фтороалкілових етерів п'ятичленних гетероциклів. Поряд з цим останнім часом активно розвиваються нові методи створення фтороалкоксильованих п'ятичленних гетероциклів. Так, наприклад, безпосереднє введення трифторометоксигрупи дією OCF_3 -аніону або трифторометилування за допомогою реагенту Тогні дозволяють одержати гетероциклічні сполуки з OCF_3 -групою в анельованому бензеновому кільці. Нещодавно розроблено перспективний підхід до синтезу азолів з полі- і перфтороалкоксильними замісниками в гетероциклічному ядрі шляхом циклізації аліфатичних попередників, які вже містять такі групи. Вивчення хімічних властивостей гетероциклів з фтороалкоксигрупами продемонстрували, що ці замісники характеризуються високою стійкістю в умовах широкого ряду реакцій, характерних для хімії гетероциклічних сполук. Такі реакції, як, наприклад, нуклеофільне заміщення атома галогена, каталітичне гідрування, а також перетворення за участю металоорганічних реагентів, відбуваються зі збереженням фтороалкоксильних замісників. Результати досліджень у галузі фтороалкоксильованих гетероциклів дозволяють очікувати появи на їх основі, поряд з вже існуючими, нових лікарських засобів та інших речовин з корисними властивостями.

нуючими, нових лікарських засобів та інших речовин з корисними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Обобщены и систематизированы литературные данные, посвященные основным методам введения фторалкоксильных групп в молекулы ароматических соединений и методам синтеза пятичленных гетероциклов с поли- и перфторалкоксильными заместителями в гетероциклическом кольце или в аннелированном к нему бензольном ядре. Уделено внимание возможности модификации фторалкоксисодержащих пятичленных гетероциклов, в том числе с целью создания биологически активных органических молекул и соединений, полезных с практической точки зрения.

SUMMARY. The present Review aims to summarize and systematize published data devoted to (1) fundamental methods of fluoroalkoxy groups introduction in aromatic compounds and (2) methods of synthesis of five-membered heterocycles with poly- and perfluoroalkoxy substituents attached to heterocyclic ring or to annelated benzene ring. In this Review we analyzed the ability of fluoroalkoxy substituted five-membered heterocyclic compounds modification in order to obtain biologically active organic molecules and compounds for materials science.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang J., aSanchez-Rosello M., Acena J.L. et al. // Chem. Rev. -2014. -**114**, № 4. -P. 2432—2506.
2. O'Hagan D. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 11. -P. 1071—1081.
3. Leroux F., Jeschke P., Schlosser M. // Chem. Rev. -2005. -**105**, № 3. -P. 827—856.
4. Комpendиум 2004 – Лекарственные препараты / Под ред. В.Н.Коваленко, А.П.Викторова. -Киев: Морион, 2004.
5. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. -Киев: Наук. думка, 1988.
6. Chambers R.D. Fluorine in Organic Chemistry. -Boca Raton: Blackwell Publ. Ltd., CRC Press LLC, 2004.
7. Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry. -Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
8. Ni C., Hu J. // Synthesis. -2014. -**46**, № 7. -P. 842—863.
9. Leroux F.R., Manteau B., Vors J.-P. et al. // Beilstein J. Org. Chem. -2008. -**4**, № 13. -P. 1—15; doi:10.3762/bjoc.4.13.
10. Huheey J.E. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 10. -P. 3284—3291.
11. Sen K.D., Jorgensen C.K. Electronegativity. -New York: Springer, 1987.
12. Hamill T.G., McCauley J.A., Burns H.D. // J. Labelled Compd. Radiopharm. -2005. -**48**, № 1. -P. 1—10.

13. Zhang M.-R., Ogawa M., Furutsuka K. et al. // J. Fluorine Chem. -2004. -**125**, № 12. -P. 1879—1886.
14. Prakash G.K.S., Ledneczki I., Chacko S. et al. // Org. Lett. -2008. -**10**, № 4. -P. 557—560.
15. Nomura Y., Tokunaga E., Shibata N. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -**50**, № 8. -P. 1885—1889.
16. Park C., Lee B.S., Chi D.Y. // Org. Lett. -2013. -**15**, № 17. -P. 4346—4349.
17. Lu Q., Benneche T. // Acta Chem. Scand. -1996. -**50**. -P. 850—852.
18. Kunigami M., Hara S. // J. Fluorine Chem. -2014. -**167**. -P. 101—104.
19. Ringom R., Benneche T. // Acta Chem. Scand. -1999. -**53**. -P. 41—47.
20. Patrick T.B., Johri K.K., White D.H. et al. // Can. J. Chem. -1986. -**64**, № 1. -P. 138—141.
21. Taylor S.L., Lee D.Y., Martin J.C. // J. Org. Chem. -1983. -**48**, № 22. -P. 4158—4159.
22. Leung J.C.T., Sammis G.M. // Europ. J. Org. Chem. -2015. -**2015**, № 10. -P. 2197—2204.
23. Stavber S., Zupan M. // Tetrahedron Lett. -1993. -**34**, № 27. -P. 4355—4356.
24. Ochiai M., Yoshimura A., Miyamoto K. // Ibid. -2009. -**50**, № 33. -P. 4792—4795.
25. Morimoto K., Makino K., Sakata G. // J. Fluorine Chem. -1992. -**59**, № 3. -P. 417—422.
26. Pein C.-D., Cech D. // Tetrahedron Lett. -1985. -**26**, № 40. -P. 4915—4918.
27. Rozen S. // Adv. Synth. Catal. -2010. -**352**, № 16. -P. 2691—2707.
28. Dolbier Jr. W.R., Wang F., Tang X. et al. // J. Fluorine Chem. -2014. -**160**. -P. 72—76.
29. Sheppard W.A. // J. Org. Chem. -1964. -**29**, № 1. -P. 1—11.
30. Carter C.F., Lange H., Ley S.V. et al. // Org. Process Res. Dev. -2010. -**14**, № 2. -P. 393—404.
31. Horne D.B., Bartberger M.D., Kaller M.R. et al. // Tetrahedron Lett. -2009. -**50**, № 39. -P. 5452—5455.
32. Ягупольский Л.М. // Докл. АН СССР. -1955. -**105**, № 1. -С. 100—102.
33. Kuroboshi M., Kanie K., Hiyama T. // Adv. Synth. Catal. -2001. -**343**, № 3. -P. 235—250.
34. Mathey F., Bensoem J. // Tetrahedron Lett. -1973. -**14**, № 25. -P. 2253—2256.
35. Huang C., Liang T., Harada S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2011. -**133**, № 34. -P. 13308—13310.
36. Kolomeitsev A.A., Vorobyev M., Gillandt H. // Tetrahedron Lett. -2008. -**49**, № 3. -P. 449—454.
37. Umemoto T., Adachi K., Ishihara S. // J. Org. Chem. -2007. -**72**, № 18. -P. 6905—6917.
38. Kietlsch I., Eisenberger P., Togni A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2007. -**46**, № 5. -P. 754—757.
39. Barton D.H.R., Hesse R.H., Jackman G.P. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1977. -№ 23. -P. 2604—2608.
40. Pelaez W.J., Arguello G.A. // Tetrahedron Lett. -2010. -**51**, № 40. -P. 5242—5245.
41. Kitazume T., Shreeve J.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 12. -P. 4194—4196.
42. Organofluorine chemistry: principles and commercial applications / Ed. by R.E.Banks, B.E.Smart, J.C.Tatlow. -New York: Springer Science+Business Media, 1994.
43. Pat. USA №2409274, Cl. C07C 43/12. -Publ. 15.10.1946.
44. Соколенко Т.М., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2010. -№ 11. -P. 1649—1658.
45. Фурин Г.Г., Лузина О.А., Сокуев Р.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -2007. -№ 6. -P. 1198—1202.
46. Umemoto T., Miyano O. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1984. -**57**, № 11. -P. 3361—3362.
47. Pat. USA № 5463088, Int. Cl. C07B 61/00, № US19430 484301. -Publ. 31.10.1995.
48. Ягупольский Л.М., Клюшник Г.И., Троицкая В.И. // Журн. общ. химии. -1964. -**34**, № 1. -С. 307—317.
49. Hugenberg V., Haufe G. // J. Fluorine Chem. -2012. -**143**. -P. 238—262.
50. Pat. USA №5936102, Int. Cl. C07C 43/20, U.S. Cl. 549/362, №09/121400. -Publ. 10.08.1999.
51. Джоуль Дж., Миллс К. // Химия гетероциклических соединений / Пер. с англ. Ф.В.Зайцевой, А.В.Карча-вы, под ред. М.А.Юровской. -М.: Мир, 2004.
52. Pat. USA №2006293343, Int. Cl. A61K 31/506, C07D 409/02, U.S. Cl. 514/256, №11/438095. -Publ. 28.12.2006.
53. Pat. USA №6319940, Int. Cl. A61K 31/415, №09/ 230162. -Publ. 20.11.2001.
54. Zhang N., Zhang X., Zhu J. et al. // J. Med. Chem. -2014. -**57**, № 5. -P. 2121—2135.
55. Pat. USA №2013274253, Int. Cl. C07D 403/06, U.S. Cl. 514/230.5, №13/977396. -Publ. 17.10.2013.
56. Тайдаков И.В., Дутова Т.Я., Сидоренко Е.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2011. -№ 4. -С. 521—531.
57. Hojczyk K.N., Feng P., Zhan C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2014. -**53**, № 52. -P. 14559—14563.
58. Acton III J.J., Akiyama T.E., Chang C.H. et al. // J. Med. Chem. -2009. -**52**, №13. -P. 3846—3854.
59. Liu W., Liu K., Wood H.B. et al. // J. Med. Chem. -2009. -**52**, №14. -P. 4443—4453.
60. Pat. EP1837329, Int. Cl. C07D 207/333, №06702664.1. -Publ. 26.09.2007.
61. Pat. WO2010022196, Int. Cl. C07D 401/06, A61P 29/00, №PCT/US2009/054381. -Publ. 25.02.2010.
62. Zhang Z., Jiang H., Huang Y. // Org. Lett. -2014. -**16**, № 22. -P. 5976—5979.
63. Hayashi S., Ueno N., Murase A. et al. // Europ. J. Med. Chem. -2012. -**88**. -P. 179—195.
64. Pat. WO2008082484, Int. Cl. C07D 209/60, №PCT/ US2007/025754. -Publ. 10.07.2008.
65. Gati W., Couty F., Boubaker T. et al. // Org. Lett. -2013. -**15**, № 15. -P. 3122—3125.
66. Chernyak N., Buchwald S.L. // J. Amer. Chem. Soc. -2012. -**134**, № 43. -P. 18147.
67. Pat. WO2004037805, Int. Cl. A61P 25/00, №PCT/IB2003/004442. -Publ. 06.05.2004.
68. Pat. WO2013163244, Int. Cl. C07D 519/00, №PCT/US2013/037892. -Publ. 31.10.2013.

69. Pat. USA №2008009632, Int. Cl. C07C 47/54, U.S. Cl. 546/284.1, №11/7772863. -Publ. 10.01.2008.
70. Peschke B., Bak S., Hohlweg R. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2006. -16, № 12. -P. 3162—3165.
71. Pat. EP0578246, Int. Cl. C07D 275/03, №93110952.4. -Publ. 12.01.1994.
72. Pat. WO2005095351, Int. Cl. C07D 231/16, №PCT/EP2005/002130. -Publ. 13.10.2005.
73. Pat. EP1541561, Int. Cl. C07D 231/20, №03766681.5. -Publ. 15.06.2005.
74. Pat. USA №2005272699, Int. Cl. A61K 31/724, U.S. Cl. 514/58, №11/090801. -Publ. 08.12.2005.
75. Pat. USA №5962694, Int. Cl. A01N 43/56, U.S. Cl. 548/366.1, №09/068306. -Publ. 05.10.1999.
76. Pat. USA №5744426, Int. Cl. C07D 231/20, U.S. Cl. 504/282, №750231. -Publ. 28.04.1998.
77. Pat. USA № 5055482, Int. Cl. A61K 31/415, U.S. Cl. 514/407, № 375959. -Publ. 08.10.1991.
78. Pat. WO2007071900, Int. Cl. A01N 43/80, № PCT/GB2006/004334. -Publ. 28.06.2007.
79. Pat. USA №2010152265, Int. Cl. A61K 31/415, U.S. Cl. 514/406, №12/569324. -Publ. 17.06.2010.
80. Pat. EP2202226, Int. Cl. C07D 231/22, A01N 43/56, №08838803.8. -Publ. 30.06.2010.
81. Davydova Yu.A., Sokolenko T.M., Yagupolskii Yu.L. // J. Fluorine Chem. -2014. -157. -P. 58—62.
82. Соколенко Т.М., Давыдова Ю.А., Ягупольский Ю.Л. // Химия гетероцикл. соединений. -2015. -51, № 4. -С. 324—326.
83. Pat. EP1679308, Int. Cl. C07D 231/56, A61K 31/416, №04792805.5. -Publ. 12.07.2006.
84. Pat. USA № 2009286800, Int. Cl. A61K 31/4439, A61K 31/501, U.S. Cl. 514/252.06, №12/467041. -Publ. 19.11.2009.
85. Pat. USA №5965591, Int. Cl. C07D 261/20, A61K 31/42, U.S. Cl. 514/379, №08/806854. -Publ. 12.10.1999.
86. Pat. USA №2009270405, Int. Cl. A61K 31/498, U.S. Cl. 514/249, №12/423299. -Publ. 29.10.2009.
87. Crocetti L., Schepetkin I.A., Cilibrizzi A. et al. // J. Med. Chem. -2013. -56, № 15. -P. 6259—6272.
88. Pat. USA №2010267703, Int. Cl. A01N 43/88, U.S. Cl. 514/222.8, №12/654177. -Publ. 21.10.2010.
89. Ji Z., Ahmed A.A., Albert D.H. et al. // J. Med. Chem. -2008. -51, № 5. -P. 1231—1241.
90. McEvoy F.J., Greenblatt E.N., Osterberg A.C. et al. // Ibid. -1968. -11, № 6. -P. 1248—1250.
91. Sokolenko T.M., Davydova Yu.A., Yagupolskii Yu.L. // J. Fluorine Chem. -2012. -136. -P. 20—25.
92. Pat. WO2012007510, Int. Cl. C07D 417/04, №PCT/EP2011/061967. -Publ. 19.01.2012.
93. Pat. WO2006116412, Int. Cl. C07D 487/02, №PCT/US2006/015646. -Publ. 02.11.2006.
94. Rewcastle G.W., Gamage S.A., Flanagan J.U. et al. // J. Med. Chem. -2011. -54. -P. 7105—7126.
95. Pat. USA №8242284, Int. Cl. C07D 235/18, U.S. Cl. 548/306.4, №12/862168. -Publ. 14.08.2012.
96. Pat. USA №6028200, Int. Cl. C07D 235/02, U.S. Cl. 548/302.1, №09/307591. -Publ. 22.02.2000.
97. Ягупольский Л.М., Троицкая В.И. // Журн. общ. химии. -1957. -27, № 2. -С. 518—526.
98. Skerlj R.T., Bastos C.M., Booker M.L. et al. // ACS Med. Chem. Lett. -2011. -2, № 9. -P. 708—713.
99. Richter J., Bischof J., Zaja M. et al. // J. Med. Chem. -2014. -57, № 19. -P. 7933—7946.
100. Pat. WO2006050148, Int. Cl. A61K 31/00, №PCT/US2005/039050. -Publ. 11.05.2006.
101. Pat. USA №2006205718, Int. Cl. A61K 31/541, U.S. Cl. 514/227.8, №11/366516. -Publ. 14.09.2006.
102. Calabro M.L., Caputo R., Ettari R. et al. // Med. Chem. Res. -2013. -22, №12. -P. 6089—6095.
103. Jimonet P., Audiau F., Barreau M. et al. // J. Med. Chem. -1999. -42, № 15. -P. 2828—2843.
104. Pat. EP1491539, Int. Cl. C07D 401/12, №03715613.0. -Publ. 29.12.2004.
105. Sharada N., Reddy G.S.S., Sammaiah B. et al. // Asian J. Chem. -2013. -25, №14. -P. 7959—7966.
106. Pat. EP2274983, Int. Cl. A01N 43/76, №09734587.0. -Publ. 19.01.2011.
107. Ягупольский Л.М., Гандельсман Л.З. // Журн. общ. химии. -1963. -33, № 7. -С. 2301—2307.
108. Anzini M., Chelini A., Mancini A. et al. // J. Med. Chem. -2010. -53, № 2. -P. 734—744.
109. Pat. USA №5795903, Int. Cl. A61K 31/425, U.S. Cl. 514/367, №817744. -Publ. 18.08.1998.
110. He H.-F., Wang Z.-J., Bao W. // Adv. Synth. Catal. -2010. -352, № 11—12. -P. 2905—2912.
111. Pat. USA №2003191155, Int. Cl. A61K 31/444, U.S. Cl. 514/333, №10/344416. -Publ. 09.10.2003.
112. Pat. WO2007096576, Int. Cl. C07D 413/12, №PCT/GB2007/000184. -Publ. 30.08.2007.
113. Pat. WO2008144275, Int. Cl. C07D 249/18, №PCT/US2008/063417. -Publ. 27.11.2008.
114. Padilla F., Bhagirath N., Chen S. et al. // J. Med. Chem. -2013. -56, № 4. -P. 1677—1692.
115. Pat. WO2009134750, Int. Cl. C07D 403/04, №PCT/US2009/041902. -Publ. 05.11.2009.
116. Fritch P.C., McNaughton-Smith G., Amato G.S. et al. // J. Med. Chem. -2010. -53, № 2. -P. 887—896.
117. Li F., Shan H., Kang Q. et al. // Chem. Commun. -2011. -47, № 3. -P. 5058—5060.
118. Kohl B., Sturm E., Senn-Bilfinger J. et al. // J. Med. Chem. -1992. -35, № 6. -P. 1049—1057.
119. Guravaiah N., Rao V.R. // Synth. Commun. -2010. -40, № 6. -P. 808—813.
120. Karuvalam R.P., Pakkath R., Haridas K.R. et al. // Med. Chem. Res. -2013. -22, № 9. -P. 4437—4454.
121. Calabro M.L., Caputo R., Ettari R. et al. // Ibid. -2012. -21, № 9. -P. 2644—2651.
122. Pelletier J.C., Velvadapu V., McDonnell M.E. et al. // Tetrahedron Lett. -2014. -55, № 30. -P. 4193—4195.
123. Давыдова Ю.А., Соколенко Т.М., Власенко Ю.Г., Ягупольский Ю.Л. // Химия гетероцикл. соединений. -2015. -51, № 1. -С. 80—87.
124. Pat. USA №2011301181, Int. Cl. A01N 43/40, U.S.

- Cl. 514/256, №13/127917. -Publ. 08.12.2011.
125. Mignani S., Audiau F., Le Blevec J. et al. // Synth. Commun. -1992. -22, № 19. -P. 2769—2780.
126. Sekar R., Srinivasan M., Marcelis A.T.M. et al. // Tetrahedron Lett. -2011. -52, № 26. -P. 3347—3352.
127. Fan S., Chen Z., Zhang X. // Org. Lett. -2012. -14, № 18. -P. 4950—4953.
128. Pat. USA №5236940, Int. Cl. C07D 277/82, U.S. Cl. 514/367, №758378. -Publ. 17.08.1993.
129. Pat. USA №2008085898, Int. Cl. A61K 31/52, U.S. Cl. 514/234.5, №11/867397. -Publ. 10.04.2008.
130. Che G., Xiang J., Tian T. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. -2012. -23, № 6–7. -P. 457—460.
131. Jiang B., Zhao X.-L., Dong J.-J. et al. // Eur. J. Org. Chem. -2009. -2009, № 7. -P. 987—991.
132. Пат. України №75465, МПК C07D 277/62, A61K 31/425. -Опубл. 17.04.2006; Бюл. № 4.
133. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/drugsatfda/index.cfm?fuseaction=Search.SearchAction&SearchTerm=Pantoprazole&SearchType=BasicSearch>
134. Pat. EP0443059, Int. Cl. C07D 231/18, №90103338.1. -Publ. 28.08.1991.
135. http://www.google.com.ua/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCQQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.cdpr.ca.gov%2Fdocs%2Fregistration%2Fais%2Fpublicreports%2F5865.pdf&ei=pQ06VY26Mo3isATPr4HYCw&usq=AFQjCNEljSfe9gcCftHAdlnpJ_Ryn0uCQ&bvm=bv.91427555,d.cWc

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 13.05.2015

УДК 546.431'824'814

С.Д.Кобилянська, Б.О.Ліньова, С.О.Солопан, Р.Хіменес, Х.Санз, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ ТОВСТИХ ПЛІВОК ЛІТІЙПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРАМИ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСЬКІТУ І NASICON ТА ЇХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

На основі наночасток титанату лантану-літію та фосфату титану-алюмінію-літію отримано товсті плівки методом “tape casting” (лиття), досліджено їх мікроструктурні та електрофізичні властивості. Встановлено, що товсті плівки фосфату титану-алюмінію-літію характеризуються провідністю $6 \cdot 10^{-5}$ См/см, що співмірно з керамікою аналогічного складу, в той час як провідність плівок титанату лантану-літію у порівнянні з керамікою менша на 3 порядки. Різниця електрофізичних властивостей може бути пояснена особливостями мікроструктури товстих плівок даних літійпровідних матеріалів.

ВСТУП. Нині важливою проблемою є розробка акумуляторів для живлення автономних пристроїв у медицині, автомобілебудуванні та системах телекомунікацій. Типові акумулятори на основі рідкого електроліту мають ряд обмежень щодо їх конструкції та розміру, а також є небезпечними через загрозу витоку електроліту. Тому виникає потреба в твердотільних акумуляторах, що може сприяти мініатюризації, більшій гнучкості при проектуванні автономних мікроелектронних пристроїв і підвищить можливість їх застосування у медицині (як акумуляторів для імплантантів) через усунення ризиків витоку електроліту [1–4]. Саме тому синтез літійпровідних матеріалів у вигляді плівок, що їх можна буде використовувати як твердий електроліт для твердотільних акумуляторів, є актуальним.

На сьогодні існує велика кількість літійпровідних твердих електролітів. Значна їх частина характеризується відносно низькими значеннями іонної провідності при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-5}$ – 10^{-7} См/см), що значно ускладнює їх практичне використання. В той же час відомі системи $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ (LLTiO) зі структурою дефектного перовського [5] та $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON [6], які характеризуються високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ – 10^{-4} См/см) [7–10]. Ці матеріали широко досліджені у вигляді об'ємних зразків, але практично відсутні дані про синтез та дослідження їх електрофізичних властивостей у вигляді плівок. Плівкові матеріали поділяються на тонко- та тов-

стоплівкові. Тонкі плівки отримують в основному з допомогою фізичних методів синтезу, таких як радіочастотне (RFS) та магнетронне напилення (RFMS), товсті плівки — методами “screen printing”, лазерного структурування, нанесення з допомогою світлочутливої пасти і “tape casting”. Переваги технології “screen printing” полягають у високій відтворюваності, гнучкості, надійності, точності, а також можливості виготовлення плівок з мінімальною товщиною близько 100 мкм [11]. Для синтезу плівок з меншою товщиною існують альтернативні методи, такі як лазерне структурування або використання фоточутливих паст. Лазерне структурування дозволяє застосовувати добре розроблені стандартні струмопровідні і резистивні матеріали і зменшити товщину плівки до 20–30 мкм, але цей метод є надто коштовним, а плівки, синтезовані на основі резистивних фоточутливих чорнил, характеризуються гіршими властивостями в порівнянні з товстими плівками, одержаними іншими методами [12]. Для отримання товстих плівок з товщиною більше 10 мкм оптимальним є метод “tape casting”.

Мета роботи — синтез літійпровідних матеріалів $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ у вигляді товстих плівок методом “tape casting” та дослідження їх електрофізичних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для створення товстих плівок та об'ємних керамічних зразків LLTiO та LATP на початковому етапі синтезовані наночастки золь-гель методом. Вихідні реагенти — водні розчини солей нітратів

лантану $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, літію LiNO_3 та алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (ос.ч.), 85 %-ва ортофосфорна кислота H_3PO_4 (х.ч.), лимонна кислота СА та етиленгліколь EG (х.ч.).

Методика синтезу наночасток LLTiO детально описана в роботі [13]. Для синтезу наночасток LATP золь-гель методом до водних розчинів стехіометричних кількостей нітратів літію та алюмінію додавали лимонну кислоту у співвідношенні 1:4 та перемішували до повного розчинення кислоти. Після цього прибавляли стехіометричну кількість діацетилацетонат діізопропілату (IV) титану та етиленгліколь. Співвідношення етиленгліколю до лимонної кислоти становило 4:1. Розчин перемішували при нагріванні 3 год і приливали ортофосфорну кислоту. Нагрівання продовжували при 135°C протягом 30 год. Щоб одержати ксерогель, синтезований полімер додатково нагрівали 12 год при 100°C . Порошок прекурсорі піддавали термообробці на піщаній бані при температурі $350 \pm 10^\circ\text{C}$ (5 год). Для синтезу наночасток проводили термообробку прекурсорі при 750°C упродовж 2 год.

Для отримання плівок методом "tape casting" синтезовані наночастки літійпровідних матеріалів гомогенізували з органічними реагентами, зокрема ацетилацетоном та ізопропанолом (розчинники), поліметилметакрилатом (зв'язуюча речовина), дибутилфталатом (пластифікатор), дибутилфосфатом, галлотанніном (дисперсанти). Відповідні органічні реагенти брали у масових співвідношеннях 22, 2, 2, 30, 9 і 5 %, маса наночасток становила 30 %. Вихідні реагенти гомогенізували за допомогою планетарного млина Fritsch Pulverisette 7 упродовж 2 год при швидкості обертання 300 об/хв. Плівки наносили з допомогою установки Film Applicator and Drying Time Recorder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Швидкість нанесення суспензії на підкладки з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ становила 0.1 мм/с. Після висихання на повітрі плівки піддавали термообробці з різними режимами нагріву і витримкою 2 год у діапазоні температур 1000–1350 $^\circ\text{C}$.

При одержанні кераміки на основі наночасток, синтезованих золь-гель методом у порошок, після попереднього синтезу при 700°C протягом 2 год додавали 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки ($d = 14$ мм, $p = 80$ МПа). Пресовані заготовки спі-

кали при температурі 1150 та 1200 $^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Швидкість нагріву становила 5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр). В якості зовнішніх стандартів брали сертифіковані SiO_2 (стандарт 2 Θ) і Al_2O_3 (стандарт інтенсивності) [14].

Мікроструктуру синтезованих наночасток досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230, а мікроструктуру і кількісний мікроаналіз елементів плівок — на скануючому електронному мікроскопі Jeol JSM 6510 LV з системою енергодисперсійного аналізу (EDX) JED-2201 (обидва прилади фірми JEOL, Японія).

Характеристику товстих плівок проводили на конфокальному раманівському мікроскопі (WiTec Alfa-300R, WiTec GmbH; Ульм, Німеччина). Спектри комбінаційного розсіювання отримані з використанням лазера з довжиною хвилі 532 нм і об'єктивом $\times 100$ ($\text{Na} = 0.9$) потужністю 0.5 мВт. Роздільна здатність дифракції конфокальної мікроскопії була обмежена до ~ 200 нм з боків і ~ 500 нм по вертикалі, раманівська спектральна роздільна здатність — до 0.02 см^{-1} . Зібрані спектри проаналізовані за допомогою програмного забезпечення Witec Control Plus.

Золоті електроди на плівкові зразки наносили методом магнетронного напилення, а на керамічні об'ємні матеріали намазували Аупасту (Дюпон) QG150 та піддавали термообробці при 900°C упродовж 1 год.

При імпедансних дослідженнях використані два аналізатори імпедансу для покриття широкого експериментального частотного діапазону: Agilent Precision LCR E4980-A (для частот 20 Гц — 2 МГц) і система Zhaner IM6EX (визначення опору при частотах від 1 МГц до 100 кГц). Температуру вимірювали у вакуумі (кріостат) через 15 хв стабілізації, стабільність температури — більше ніж $\pm 0.1\text{ К}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Згідно з даними РФА, після термообробки при 350°C наночастки LLTiO та LATP є рентгеноаморфними (рис.1, а,б, криві 1). Кристалізація фаз перовськіту в LLTiO та NASICON в LATP починається при 700 і 750°C відповідно (рис. 1, а,б, криві 2) та проходить в одну стадію.

Для визначення розмірів синтезованих часток проведені електронно-мікроскопічні дослід-

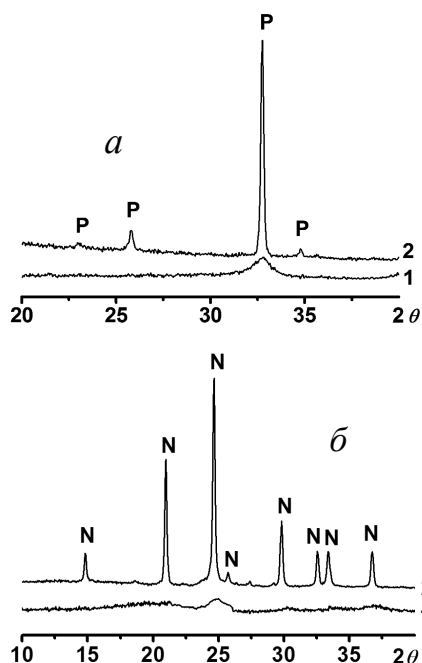


Рис. 1. Результати РФА наночасток LLTiO (а) та LATP (б) при різних температурах термообробки: 1 — 350; 2 — 700 °С (тут і на рис. 3, 6: P — перовськіт, N — NASICON).

ження, результати яких показали, що частки LLTiO та LATP після термообробки при 700 °С є нанорозмірними, слабкоагломерованими і їх розмір становить ~10–20 нм (рис. 2).

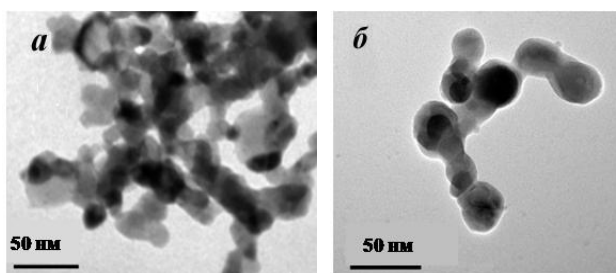


Рис. 2. Мікрофотографії порошків LLTiO (а) та LATP (б), синтезованих золь-гель методом після термообробки при 700 °С.

Синтезовані наночастки LLTiO та LATP використовували для отримання керамічних зразків. Відомо, що при спіканні літійвмісних об'ємних матеріалів можливе випаровування сполук літію. Тому для даних матеріалів застосовують режими спікання з малою швидкістю нагріву (1 °С/хв). Згідно з даними РФА, отримана кераміка є однофазною (рис. 3).

Мікроструктурні дослідження (рис. 4) показали, що кераміка LLTiO (а) є високощільною, на відміну від LATP (б), де спостерігаються пори. Ця різниця може бути пояснена особливістю даних матеріалів — для LATP температури плавлення та спікання є близькими, що не дозволяє отримати щільну кераміку і тому дані керамічні матеріали характеризуються густиною 90–92 %. У випадку LLTiO, в якого температура плавлення значно вища від температури спікання, густина кераміки становить 95–96 %.

На основі наночасток, пластифікуючих та зв'язуючих органічних сполук був отриманий плівкоутворюючий розчин. Важливим фактором, який впливає на якість плівки, є швидкість термообробки. При спіканні плівок у режимі, який використовувався для керамічних зразків (швидкість нагріву — 1 °С/хв), встановлено, що плівки при таких малих швидкостях нагріву є пористими і характеризуються наявністю тріщин (рис. 5, а). Тріщини та пори на даному етапі термооброб-

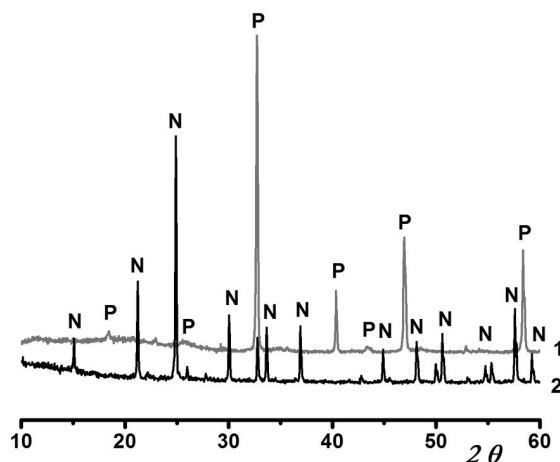


Рис. 3. Результати РФА кераміки, отриманої на основі наночасток LLTiO (1), та LATP (2) при температурах спікання 1150 і 1200 °С відповідно.

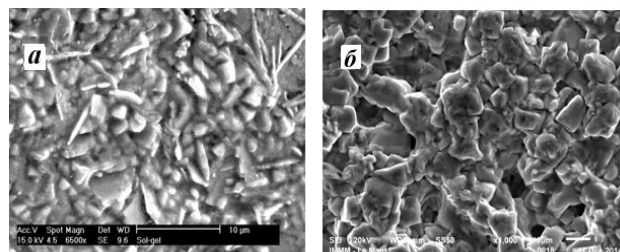


Рис. 4. Мікроструктура поверхні кераміки LLTiO (а) та LATP (б) після спікання при 1150 і 1200 °С відповідно.

робки можуть бути обумовлені різними температурами та швидкостями випаровування органічних складників плівкоутворюючого розчину. Тому нами проведено двохстадійну термообробку. Перший етап — швидкий нагрів плівок (так званий термоудар) при температурі 500°C , що супроводжувався піролізом органічних складових плівкоутворюючого розчину.

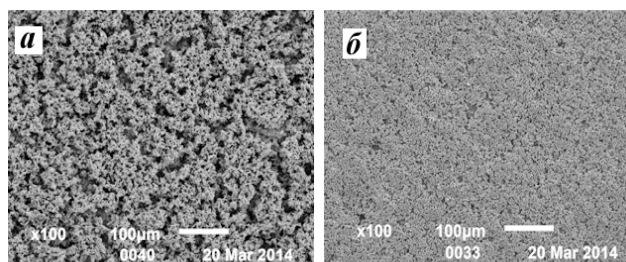


Рис. 5. Мікроструктура поверхні плівки LLTiO після одностадійної термообробки при 1100°C зі швидкістю нагріву 1°C/хв (а) та після двохстадійної термообробки (термоудар при 500°C і подальше повільне нагрівання зі швидкістю 1°C/хв) (б).

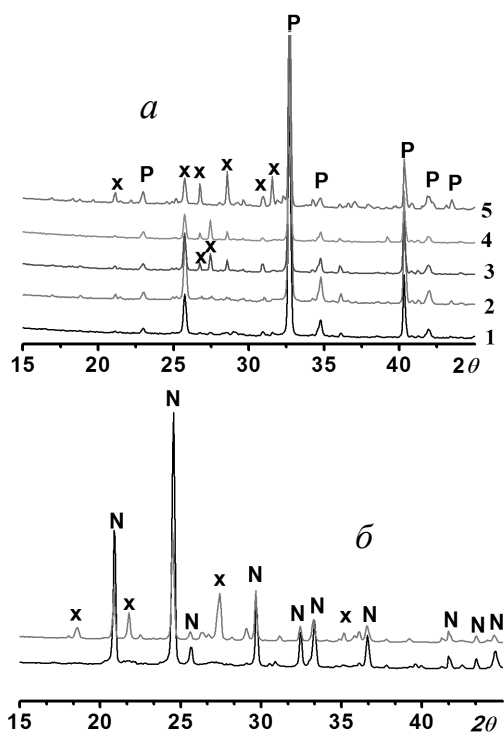


Рис. 6. Рентгенограми товстих плівок LLTiO (а) та LATP (б), отриманих після термообробки: 1 — 1000°C ; 2 — 1100°C ; 3 — 1200°C ; 4 — 1300°C ; 5 — 1350°C (x — домішкові фази).

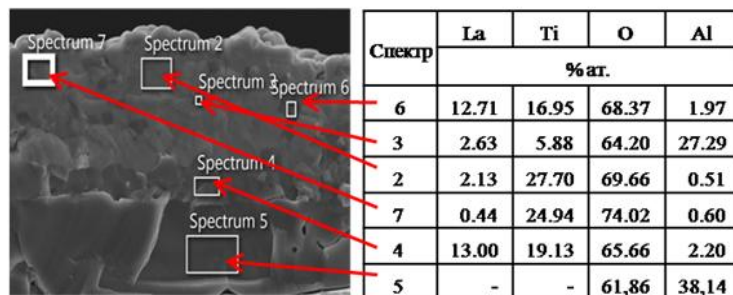


Рис. 7. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії товстої плівки LLTiO, отриманої після термообробки при 1300°C .

Наступний етап — повільний нагрів до 1100°C зі швидкістю 1°C/хв . Товсті плівки, отримані шляхом двохстадійної термообробки, характеризуються високою щільністю (рис. 5, б).

На рис. 6 представлені дифрактограми товстих плівок LLTiO та LATP, одержаних після термообробки в діапазоні температур 1000 — 1350°C . Як видно з рис. 6, а, плівки LLTiO є однофазними після термообробки при 1000 — 1100°C . При збільшенні температури до 1200 — 1350°C спостерігається поява піків інших фаз. У випадку LATP (рис. 6, б) плівки є однофазними тільки при температурі 1000°C , а вже при 1100°C на рентгенограмі присутні піки іншої фази. Причиною цього може бути випаровування сполук літію при високих температурах термообробки та взаємна дифузія компонентів підкладки і плівки, на що вказують результати проведеного EDX-аналізу (рис. 7). З рисунка видно, що плівка є неоднорідною по товщині внаслідок дифузії йонів алюмінію з підкладки в плівку. Вміст алюмінію в плівці змінюється від 38 % ат. у точці Spectrum 4 (найбільш близькій до підкладки) до 2.2 % ат. в точці Spectrum 2 (поверхня плівки).

На рис. 8 приведені мікрофотографії поперечного перерізу (вставка) та поверхні плівок LLTiO та LATP, отриманих при різних температурах термообробки. Для товстих плівок LLTiO при збільшенні температури від 1100 до 1300°C товщина плівки змінюється від 35 до 20 мкм, а пористість знижується від 50 до 10 % (рис. 8, а, б). У випадку товстих плівок LATP (в, г) товщина теж зменшується від 30 до 20 мкм. Пористість плівки, отриманої при 1000°C , становить $\sim 20\%$, в той час як для плівки при 1100°C пори практично не спостерігаються.

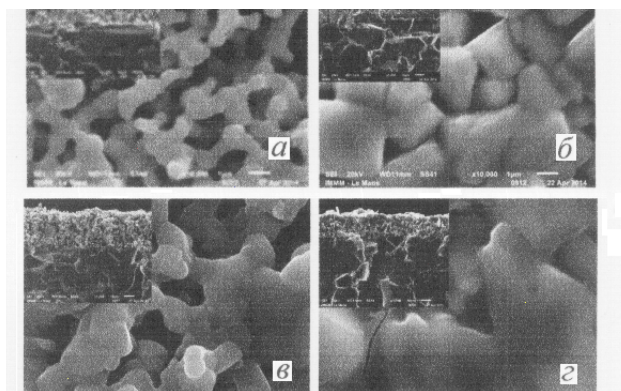


Рис. 8. Мікроструктура поперечного перерізу (вставка) та поверхні плівок LLTiO (а,б) та LATP (в,г), отриманих при різних температурах термообробки: 1100 (а), 1300 (б), 1000 (в), 1100 °С (г).

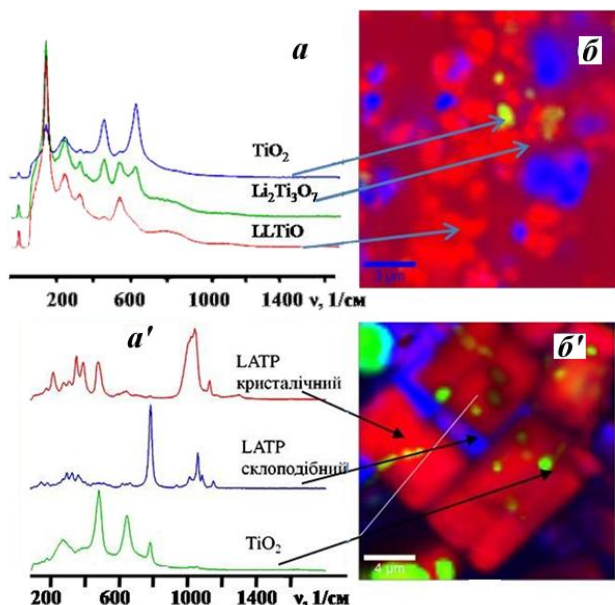


Рис. 9. Результати конфокальної мікро-раманівської спектроскопії товстих плівок LLTiO (а,б), LATP (а',б') та синтезованих при 1100 °С: спектри різних фаз на поверхні плівки (а,а'); раманівське зображення поверхні плівки (б,б').

Більш детальні дослідження структури плівок, отриманих при термообробці 1100 °С, були проведені за допомогою мікро-раманівської спектроскопії. На рис. 9, а,б представлені спектри та карта розподілу фаз у товстій плівці LLTiO. Як показали результати проведених досліджень, основною фазою є фаза титанату лантану-літію зі структурою перовськіту. Крім того, також наявні спектри, які відповідають рутилу TiO_2 та тита-

нату літію $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Однак дані домішкові фази наявні в дуже малій кількості, що не дозволяє побачити їх з допомогою рентгенофазового аналізу.

У випадку товстих плівок LATP (рис. 9, а', б') на раманівських спектрах у незначній кількості також присутні піки рутилу TiO_2 . Цікавою особливістю даних плівок є наявність спектрів, які відповідають кристалічній та склоподібній фазам NASICON з однаковим хімічним складом. Наявність цих двох фаз пояснюється близькими температурами спікання та плавлення даного матеріалу.

Для йонпровідних матеріалів опір можна розділити на опір об'єму зерна, опір границь зерен та опір блокуючих електродів. При аналізі частотної залежності адмітансу при змінному струмі можна розділити ці три опори. Опору об'єму зерна відповідає плато на високих частотах (рис. 10, а, II), опору границь зерен — плато на середніх частотах (плато I), опору блокуючих електродів — на низьких частотах. У нашому випадку вклад блокуючих електродів знаходиться за межами вимірюваного частотного діапазону (нижче 100 кГц), тому на кривій частотної залежності провідності ми можемо спостерігати тільки 2 плато для LLTiO, які відповідають об'ємній провідності та провідності границі зерна (рис. 10, а).

У випадку LATP є тільки одне плато, яке відповідає провідності об'єму зерна (рис. 10, б).

Як видно з рис. 10, а, провідність по об'єму та границі зерна для кераміки LLTiO при 30–75 °С становить 10^{-3} та 10^{-5} См/см, у той час як для товстих плівок — 10^{-7} та 10^{-9} См/см відповідно. Для LATP при переході від об'ємних до плівкових матеріалів об'ємна провідність зменшується менше ніж на один порядок від $3.9 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Провідність матеріалу залежить від його щільності. Тому для об'ємних зразків літійпровідних матеріалів намагаються одержати густини не менші 90 %. На основі даних РФА, EDX та мікроструктурного аналізу високу провідність у випадку товстих плівок LATP, отриманих при термообробці 1100 °С, можна пояснити високою щільністю, яка зумовлена наявністю склофаз. Відомо, що провідність склофаз завжди вища від провідності кристалічної фази аналогічного складу. Крім того, наявність склофаз зменшує вклад границь зерен у загальну провідність.

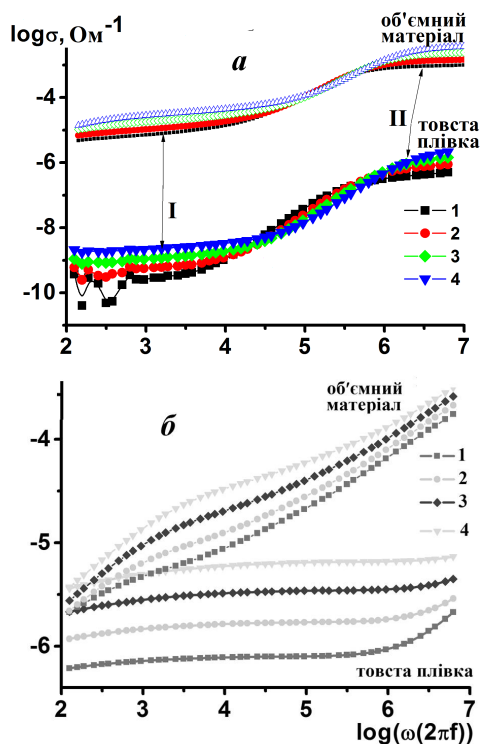


Рис. 10. Частотна залежність провідності для зразків товстих плівок і об'ємних матеріалів LLTiO (а) та LATP (б) при різних температурах: 1 — 30; 2 — 45; 3 — 60; 4 — 70 °С.

У той же час товсті плівки LLTiO є досить пористими навіть при високих температурах спікання (1200—1300 °С). Цей фактор, разом з багатофазністю зразків, зумовленою випаровуванням сполук літію та взаємодією з підкладкою, може призводити до низьких значень провідності.

ВИСНОВКИ. Розроблено методику та одержано товсті плівки літійпровідних матеріалів $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ з допомогою методу "tape casting", на основі попередньо синтезованих наночасток і досліджено їх фазові та мікроструктурні особливості. Визначені режими та оптимальні температури термообробки плівок. Встановлено, що провідність товстих плівок LATP співмірна з провідністю об'ємних матеріалів і становить $6 \cdot 10^{-5}$ См/см (по об'єму зерна), в той час як провідність товстих плівок LLTiO менша на 3 порядки (10^{-7} См/см).

РЕЗЮМЕ. На основе наночастиц титаната лантана-лития и фосфата титана-алюминия-лития получены толстые пленки методом "tape casting" (литья). Исследованы микроструктурные и электрофизические свойства толстых пленок. Установлено, что толстые пленки фосфата титана-алюминия-лития характеризуются проводимостью $6 \cdot 10^{-5}$ См/см, что сопоставимо с проводимостью керамики аналогичного состава.

SUMMARY. Based on nanoparticles of lithium-lanthanum titanate and lithium-titanium-aluminum phosphate the thick films had been obtained by "tape casting" method. The microstructure and electrical properties of thick films was investigated. Established that thick film of lithium-titanium-aluminum phosphate characterized by conductivity $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm, which is similar to the conductivity of ceramics samples with a the same chemical composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kiyotaka W., Kitabatake M., Adachi H. Thin film materials technology: sputtering of compound materials. -Norwich, New York: William Andrew Pub.; Heidelberg : Springer, 2004. -P. 537.
2. Iriyama Y. A Novel All-Solid-State Thin-Film-Type Lithium-Ion Battery with In-Situ Prepared. Electrode Active Materials, Lithium-ion Batteries / Ed. Chong Rae Park. -2010. DOI: 10.5772/9120.
3. Oudenhoven J.F.M., Baggetto L., Peter H.L. // Adv. Energy Materials. - 2011. -1. -P. 10—33.
4. Jong min L., Kim S.H., Tak Y. et al. // J. Power Sourc. -2006. -163, №1. -P. 173—179.
5. Belous A.G. // Ionics. -1998. -4. -P. 360—363.
6. Cretin M., Cretin M., Fabry P. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -19, № 16. -P. 2931—2940.
7. Белоус А.Г. Новицкая Г.Н., Полянская С.В. и др. // Неорган. материалы. -1987. -23, № 3. -С. 470—472.
8. Inaguma Y., Gren L.Q., Itoh M. et al. // Solid State Commun. -1993. -86, № 10. -P. 689—693.
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. // Solid State Ionics. -1990. -40-41. -Pt 1. -P. 38—42.
10. Arbi K., Rojo J.M., Sanz J. // J. Europ. Ceram. Soc. -2007. -27. -P. 4215—4218.
11. Qu W. // Meas. Sci. Technol. -2000. -11. -P. 1111—1115.
12. Nowak D., Dziedzic A. et al. // Microelectron. Reliab. -2003. -43. -P. 600—606.
13. Кобилянская С.Д., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г. // Журн. неорган. химии. -2013. -58, № 6. -С. 1—8.
14. 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.

Л.М.Рождественська, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змієвський, О.В.Пальчик, В.М.Беляков**СТРУКТУРА ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН
ДЛЯ ЗНЕСОЛЕННЯ РІДИН БІОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ***

Синтезовано органо-неорганічні іонообмінні мембрани на основі полімерних гетерогенних матриць, що містять наночастинки гідрофосфату цирконію та гідратованого діоксиду цирконію. Методами електронної сканувальної мікроскопії, імпедансної спектроскопії, еталонної контактної порометрії та потенціометрії встановлено взаємозв'язок між пористою структурою та функціональними властивостями цих матеріалів. Визначено, що наночастинки сприяють інтенсифікації переносу іонів через мембрани, а агрегати слугують бар'єром проти проникнення до мембрани необмінно сорбованого електроліту та органіки, яка отруює полімер. Такий бар'єр унеможливило концентраційну поляризацію в умовах дограничного струму і, відповідно, утворення осаду в об'ємі мембран. Отримані матеріали застосовані для електродіалізу молочної сироватки.

ВСТУП. Електромембранні процеси використовують для вилучення токсичних і цінних іонних компонентів із стічних вод промислових підприємств, виробництва питної води, демінералізації шахтних вод, очищення органічних речовин тощо [1–4]. У харчовій промисловості електродіалізне розділення проводять, зокрема, при переробці соків (корегування рН) [5], знесоленні молочної сироватки [6] та після спиртової барди [7]. Традиційно в таких процесах застосовують полімерні іонообмінні мембрани [1–7], проте їх недоліком є здатність до акумулювання органічних речовин та мікроорганізмів (fouling) [8]. Це приводить до втрати функції іонообмінних мембран — спроможності пропускати іони виключно того або іншого знаку заряду.

Проблема може бути вирішена модифікуванням полімерних мембран неорганічними іонітами [9–11]. Як правило, воно зводиться до утворення механічно нестійкого активного шару на зовнішній поверхні мембрани. Подібні органо-неорганічні мембранні матеріали, в основному, призначені для низькотемпературних паливних елементів [10, 11]. Інформація щодо мембран такого типу для процесів електродіалізу, а в особливості для знесолення біологічних рідин, є вельми обмеженою.

У даній статті розглянуто можливість отримання органо-неорганічних мембран шляхом фор-

мування активного шару [3, 4, 12, 13] безпосередньо в порах полімерної основи та використання цих мембран для електродіалізного знесолення молочної сироватки. Такий підхід дозволяє спрямовано формувати необхідну форму неорганічної складової у полімерній матриці (неагреговані наночастинки або їх агрегати). Кожний тип частинок виконує свою власну функцію та визначає функціональні властивості мембран, тому доцільно розглянути вплив цих частинок на пористість полімерної матриці іонообмінних мембран.

Мета роботи полягала у встановленні взаємозв'язку між пористою структурою іонообмінної матриці та функціональними властивостями мембран, виявленні функцій, які виконують частинки, розташовані у тих або інших порах полімеру. Ця інформація є необхідною для спрямованого формування властивостей мембран. Композиційні мембрани застосовані для електродіалізу молочної сироватки, яка містить значну кількість протеїнів, що отруюють мембрани.

Катіонообмінну мембрану модифікували гідрофосфатом цирконію (ГФЦ), а аніонообмінну — гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). ГФЦ є слабкокислотним іонообмінником, максимальна обмінна ємність якого реалізується у нейтральному і лужному середовищах та обумовлена гідро- і дигідрофосфатними групами. ГДЦ сорбує аніони переважно у кислих розчинах, а ка-

* Роботу виконано в рамках цільової комплексної програми досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва” № 9–14 від 01.04.14.

тіони — у лужних. Ізоелектрична точка, за якої катіоно- та аніонообмінна ємності є рівними, досягається у нейтральному середовищі. Таким чином, функціональні властивості композиційних мембран визначаються також іонообмінною спроможністю неорганічного наповнювача.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Полімерною матрицею служили гетерогенні катіонообмінна (МК-40) і аніонообмінна (МА-40) мембрани (Щекіноазот, РФ). Товщина мембран у набряклому стані становила 600 мкм. Процедура модифікування мембран включала: імпрегнування мембрани водою для набухання; імпрегнування мембрани 1 М розчином ZrOCl_2 протягом 24 год при 298 К; послідовне промивання 0.01 М HCl до рН 2 для максимального видалення необмінно сорбованого електроліту; обробку мембрани 1 М розчином H_3PO_4 при 298 К (МК-40) або імпрегнування мембрани 1 М NH_4OH (МА-40); багаторазове промивання деіонізованою водою до нейтральної реакції; висушування в ексікаторі до постійної маси; обробку зразка ультразвуком для очищення зовнішньої поверхні мембран від осаду; висушування в ексікаторі; зважування та подальше зберігання у деіонізованій воді.

Мембрани досліджували методом СЕМ за допомогою електронних мікроскопів Jeol JSM 6700 F та JFC-1600 (Jeol). Попередньо шар платини осаджували на зовнішній поверхні мембран при 3 Па за допомогою пристрою Jeol JFC-1600 Auto fine coater (Jeol).

Зразки композиційних мембран досліджували методом еталонної контактної порометрії аналогічно роботі [14]. Спочатку їх вакуумували при 343 К, в якості робочої рідини брали воду. Вимірювання проводили при сушінні комплексу мембрана — керамічні еталони. Контакт між досліджуваними та еталонними зразками здійснювали при фіксованому тиску 0.1 МПа.

Зарядову селективність мембран оцінювали шляхом вимірювання мембранного потенціалу (E_m). Ефективна площа мембрани (S) становила $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ (4x4 см). Відділення комірки були заповнені розчином NaCl (0.5 та 1 М). Для визначення електропровідності системи мембрана—розчин використовували аналогічну двохкамерну комірку. Вимірювання виконували за допомогою імпедансної системи Autolab в інтервалі 10^2 — 10^6 Гц. Опір системи визначали за положенням широкого плато на частотному спектрі дій-

сної складової імпедансу Z' . Опір мембрани знаходили як різницю між опорами комірки з мембраною та без мембрани згідно з роботою [15].

При електродіалізі молочної сироватки застосовували трикамерну електродіалізу комірку, яка відповідала схемі: катодне відділення — катіонообмінна мембрана — відділення знесолення — аніонообмінна мембрана — анодне відділення [4]. Ефективна площа мембран становила $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ (4x4 см). Крім комірки, установка включала два незалежні рідинні ланцюги, джерело струму та вимірювальну апаратуру. Сироватка циркулювала через центральне відділення, а через катодне та анодне відділення (камери концентрування) — 0.1 М розчин HCl . Проводили моніторинг концентрації іонів K^+ , Na^+ (полум'яно-фотометричним методом), Ca^{2+} , Mg^{2+} (атомно-абсорбційним методом), а також аніонів HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- (спектрофотометричним методом).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше було встановлено, що імпрегнування катіоніту розчином ZrOCl_2 приводить до заміщення протіонів (H^+) полімерними іонами $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_n^{8+}$ і після обробки фосфорною кислотою у кластерах та каналах відбувається осадження неагрегованих наночастинок ГФЦ розміром 4—20 нм [3, 12, 13]. У випадку аніоніту катіони розчинних гідроксокомплексів цирконію спроможні потрапляти до матриці лише як необмінно сорбований електроліт, тому осад неорганічного іоніту ГДЦ у вигляді агрегатів (≈ 100 нм) формується, в основному, поза транспортними порами полімеру у міжгелевих проміжках (рис. 1, а). Аналогічні закономірності осадження неорганічної складової є характерними і для мембран МК-40, вочевидь, містить неагреговані наночастинки, а в МА-40 таких частинок менше. Так, на СЕМ-зображенні аніонообмінної мембрани (б) спостерігаються невеликі агрегати (≈ 100 нм). У дефектах структури полімерної складової помітні також агрегати мікронних розмірів (в). У порах між полімерною складовою та зв'язуючим агрегати неорганічного іоніту не знайдені. Агрегати, розмір яких становить ≈ 100 нм та декілька мікрон, виявлені також і в катіонообмінній мембрані.

Результати вимірювань густини мембран та порометричних досліджень наведені у табл. 1. Як видно, величини уявної та дійсної густини показують тенденцію до зростання у випадку МК-40

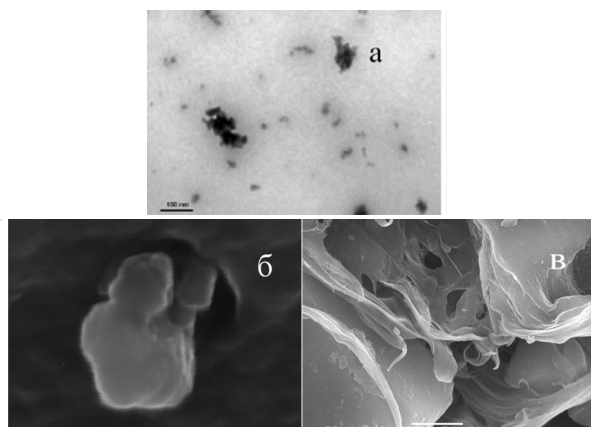


Рис. 1. ТЕМ-зображення (а) наночастинок ГДЦ в аніонообмінному полімері (гранульованому іоніті) та СЕМ-зображення (б, в) агрегатів ГДЦ в аніонообмінній мембрані МА-40.

та до зниження — для МА-40. Загальна пористість вихідних та модифікованих мембран є практично однаковою.

Оскільки умови термічної обробки, яка передувала порометричним вимірюванням, не забезпечували дегідратацію неорганічного наповнювача, дані відносяться лише до полімерної матриці. На диференціальних кривих розподілу об'єму пор за радіусами помітні декілька піків (рис. 2), площа яких дорівнює об'єму тих або інших пор. Мікропори ($r = 2.5$ нм) відповідають каналам. Пори радіусом 16 та 40 нм відносяться до кластерів та міжгелевих проміжків. Більші пори (піки при $r = 630$ — 1000 нм) притаманні дефектам структури. Найбільші пори відносяться до проміжків між іонообмінним полімером та зв'язуючим. Зменшення питомої поверхні, обумовленої мік-

Т а б л и ц я 1

Густина, пористість та питома поверхня мембран на одиницю маси (A , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) і об'єму (B , $\text{м}^3 \cdot \text{см}^{-3}$)

Мембрана	Густина, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		Пористість		Питома поверхня			
					А		В	
	уявна	дійсна	мікропори	загальна	мікропори	загальна	мікропори	загальна
Вихідна МК-40	0.69	1.33	0.23	0.47	485	560	333	392
Композиційна	0.71	1.34	0.22	0.47	459	542	325	384
Вихідна МА-40	0.68	1.15	0.14	0.41	291	374	197	253
Композиційна	0.66	1.11	0.12	0.40	265	345	176	229

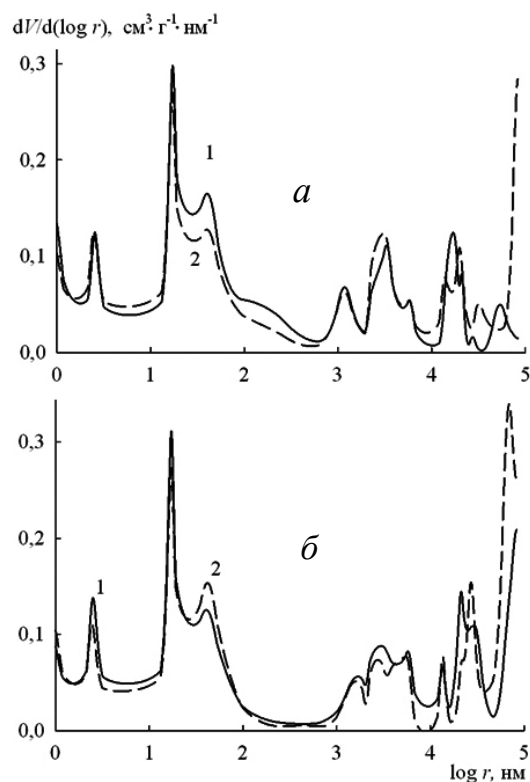


Рис. 2. Диференціальні порограми для вихідної (1) та модифікованої (2) катіоно- (а) та аніонообмінних (б) мембран.

ропорами, для модифікованих мембран у порівнянні з вихідними (6 та 9 % для катіоно- та аніонообмінної мембран) є вищим у порівнянні з вмістом неорганічної складової, що вказує на зміну набухання модифікованого полімеру.

У випадку МК-40 зменшення пористості через кластери і нетранспортні пори компенсується зростанням об'єму макропор мікронних розмірів.

Модифікування МА-40 призводить до зменшення об'єму кластерів, каналів та дефектів структури. Однак об'єм пор при $r = 40$ нм, а також пористість, обумовлена міжгелевими проміжками, зростають.

На підставі наведених даних можна оцінити вплив неорганічної складової на пористу структуру композиційних мембран. Так, у МК-40 неорганічна складова міститься в усіх їх порах. Це посилює тенденцію вну-

трішньопорової рідини до розведення (збільшення об'єму деяких типів пор). Водночас ця тенденція пригнічується частковим екрануванням транспортних пор та міжгелевих проміжків наночастинами та агрегатами наночастинок ГФЦ. Таким чином, ці ефекти мають конкуруючий вплив. Заповнення водою міжгелевих проміжків викликане, передусім, осмосом. Зростання пористості за рахунок проміжків між зв'язуючим та іонообмінним полімером є результатом збільшення об'єму останнього при введенні неорганічної складової, що підтверджується зростанням об'єму зерен гранульованого іоніту [13]. У випадку модифікованої МА-40 вплив неорганічної складової на осмос не є суттєвим, оскільки ізоелектрична точка ГДЦ реалізується у нейтральному середовищі. Отже, об'єм транспортних пор зменшується завдяки екрануванню кластерів неорганічним іонітом. Цей ефект спостерігається і для дефектів структури. Однак локалізація ГДЦ у міжгелевих проміжках, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги, покращує їх гідрофільність: об'єм пор з $r = 40$ нм є більшим для модифікованої мембрани у порівнянні з немодифікованою.

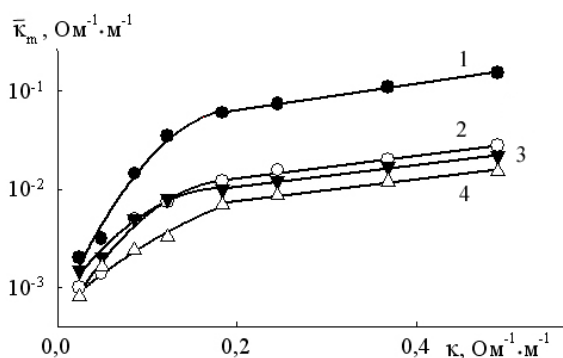


Рис. 3. Залежність електропровідності мембран від електропровідності рівноважного розчину. Мембрани вихідні — катіонообмінна (1) та аніонообмінна (2), модифіковані — катіонообмінна (3) та аніонообмінна (4).

Зміна пористої структури полімерної складової модифікованих мембран, безсумнівно, впливатиме на їх функціональні властивості. На рис. 3 представлена залежність питомої електричної провідності мембран ($\bar{k}$) від електропровідності розчину (k) у напівлогарифмічних координатах

Т а б л и ц я 2

Параметри, що характеризують пористу структуру та функціональні властивості мембран

Мембрана	b_1	b_2	$\bar{k} \cdot 10^4$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	α	γ	$\bar{t}$	T
	$\text{Ом} \cdot \text{м}$						
Вихідна МК-40	1.46	1.33	5.62	1.85	1.59	0.92	0.46
Композиційна	2.19	1.10	6.97	1.76	1.50	0.94	0.78
Вихідна МА-40	2.11	1.13	3.91	1.35	0.98	0.96	0.93
Композиційна	2.34	1.10	5.81	1.11	0.91	0.92	0.81

(за виключенням області, де внесок поверхневої провідності у загальну є найбільшим).

Величина $\bar{k}$ включає перенос у кластерах та каналах, а саме, поверхневу провідність та перенос у внутрішньопоровому розчині, якщо дифузійні складові внутрішньопорових дифузійних подвійних електричних шарів (ПЕШ) не перекриті. Друга складова зменшується зі зниженням концентрації зовнішнього розчину, а внесок поверхневої провідності збільшується. При підвищенні концентрації розчину вище $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ електропровідність зростає внаслідок перекривання ПЕШ у кластерах та виключення цієї складової. Радіус кластерів може бути визначений за рівнянням [16]:

$$r = \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_0 R T}{2 F^2 C}}, \quad (1)$$

де ϵ_0 — діелектрична проникність вакууму; ϵ — діелектрична константа (80 для води); R — універсальна газова константа; F — константа Фарадея; T — температура; C — концентрація зовнішнього розчину (в нашому випадку $C = 1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$).

Радіус кластерів оцінено в 10 нм, що знаходиться у хорошій відповідності з даними порометричних вимірювань (15 нм).

Екстраполяція кривої на вісь ординат дає величину, яка відповідає транспорту іонів у кластерах та каналах (табл. 2). Отримані величини $\bar{k}$ є вищими для модифікованих мембран за рахунок участі протиіонів функціональних груп неорганічної складової у переносі. Лінійна область кривих $\log \bar{k} - k$ відноситься до області концентрацій, де електропровідність мембран зумовлена необмінно сорбованим електролітом у нетранспортних порах. У цьому випадку можна записати: $\log \bar{k} =$

$= b_1 b_2 k$, де b_1 та b_2 — емпіричні коефіцієнти, які характеризують екранування розчину полімерною або органо-неорганічною матрицею. Параметр b_1 відповідає логарифму електропровідності мембрани, якщо $k \rightarrow 0$, а товщина дифузійних складових ПЕШ у порах є постійною величиною. Коефіцієнт b_2 — питомий опір зовнішнього розчину, при якому різниця $\log k - b_1$ дорівнює 1.

Іонний транспорт в іонообмінних матеріалах визначається співвідношенням об'ємів різних типів пор [12, 13]. Раніше ми запропонували параметр α , який є співвідношенням об'ємів транспортних і нетранспортних пор [12]. Рух носіїв заряду у кластерно-каналній системі залежить також від вмісту зв'язаної та вільної води. Рухливість іонів у зв'язаній воді, товщина шару якої становить ≈ 1.5 нм, є достатньо низькою. Навпаки, рухливість у внутрішньопоровій незв'язаній воді є такою ж, як і у зовнішньому розчині [17]. Виходячи із цього, було запропоновано параметр γ , який є співвідношенням менших та більших транспортних пор [12]. Зазначені характеристики, отримані з інтегральних порограм, наведені у табл. 2. Параметри α та γ відображають вплив пористості полімеру на електропровідність мембран при $k \rightarrow 0$ та $k > 0$ відповідно. Модифіковані мембрани демонструють зниження параметрів α та γ у порівнянні з вихідними матеріалами. Це свідчить про екранування транспортних пор, особливо кластерів, та про ріст пористості, обумовленої нетранспортними порами. Водночас зменшення параметрів b_1 та b_2 свідчить про перенос іонів у порах, утворених наночастинами в агрегатах. Уповільнення іонного транспорту, вочевидь, обумовлене агрегатами, які локалізовані у порах радіусом 30 нм, тобто у міжгелевих проміжках. Зазвичай ГФЦ характеризується більш високою іонообмінною спроможністю в нейтральному середовищі у порівнянні з ГДЦ. Таким чином, більш значне зменшення величин b_1 та b_2 для катіонообмінної мембрани у порівнянні з аніонообмінною обумовлене більш високим вмістом маленьких агрегатів або більш компактною упаковкою наночастинок, які входять до їх складу. Підвищення величини $\bar{K}$, яка відповідає $k \rightarrow 0$, викликане наявністю наночастинок у транспортних порах.

Числа переносу протиіонів у мембранах ($\bar{t}$) були визначені на підставі вимірювань мембран-

ного потенціалу (E_m) згідно з [15]:

$$E_m = (2\bar{t} - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (2)$$

де z — заряд протиіона; a_1 та a_2 — активності менш та більш концентрованих розчинів.

Як видно з табл. 2, модифікування покращує зарядову селективність гетерогенної катіонообмінної мембрани, імовірно, внаслідок екранування нетранспортних пор неорганічною складовою. Також дещо зменшується проникність аніонообмінної мембрани щодо аніонів.

За даними вольт-амперних вимірювань з розчином NaCl були розраховані значення граничного струму, обумовлені дифузією і міграцією [18]:

$$i_{lim} = (1 - |z_{кат}| / |z_{ан}|) \cdot FkC, \quad (3)$$

де k — коефіцієнт масопереносу.

У випадку ламінарного потоку через призматичну комірку коефіцієнт масопереносу може бути визначений із рівняння [18]:

$$Sh = 1.62(d Re Sc / L)^{0.33}, \quad (4)$$

де d та L — відстань між мембраною і електродом (0.04 м) та висота відділення (0.04 м); $Sh = kd / D$, $Re = dw / \nu$, $Sc = \nu / D$ — критерії Шервуда, Рейнольдса та Шмідта (тут D — коефіцієнт дифузії іона у розчині; w — лінійна швидкість ($1.87 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$); ν — кінематична в'язкість ($8.99 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)). Таким чином, $Sc = 691$ (Na^+) та 449 (Cl^-), $Re = 832$, $Sh = 129$ (Na^+) та 112 (Cl^-). Коефіцієнт масопереносу оцінено як $4.19 \cdot 10^{-6}$ (Na^+) та $5.60 \cdot 10^{-6}$ (Cl^-) $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Нарешті, можна розрахувати ефективне число переносу іонів через мембрану:

$$\bar{T} = \frac{i_{lim}}{(1 + z_{кат} / z_{ан}) FkC}$$

(відповідає виходу за струмом при $i = i_{тр}$). Величина $\bar{T}$ для модифікованої катіонообмінної мембрани є вищою, ніж для немодифікованої. Це знаходиться у відповідності з результатами потенціометричних вимірювань. Інтенсифікація іонного переносу через мембрану може бути зумовлена екрануванням агрегатами ГФЦ міжгелевих проміжків. Такі агрегати, вочевидь, виконують функцію вторинної мембрани, яка розташована у порах полімерної матриці. Навпаки, ГДЦ погіршує зарядову селективність, оскільки пропускає як аніони, так і катіони. Зважаючи на те, що ізоелектрична точка для цього іоніту досягається в

нейтральній області, необхідно забезпечувати контакт із кислим розчином, принаймні однієї сторони мембрани.

Електродіаліз молочної сироватки здійснювали при $i = 0.75i_{\text{тр}}$. Потoki іонів через мембрану ($\bar{N}$) розраховували згідно з формулою:

$$\bar{N} = \frac{1}{s} \frac{dn}{dt}, \quad (5)$$

де n — кількість іонів у концентраційних відділеннях за час τ , що пройшли через мембрану площею S .

Величини $\bar{T}$ для мембран визначали аналогічно виходу за струмом як zFN/i [18]. При використанні модифікованих мембран цей показник значно збільшується для іонів жорсткості та фосфорвмісних іонів, що вказує на її стійкість проти отруєння органічними речовинами. Для лужних металів швидкість переносу іонів K^+ зростає у часі, а Na^+ — навпаки, зменшується, вірогідно, через меншу рухливість іонів K^+ у фазі мембрани, в її неорганічній складовій. Таким чином, перед досягненням високої швидкості транспорту іонів відбувається їх акумулювання у мембрані протягом певного індукційного періоду.

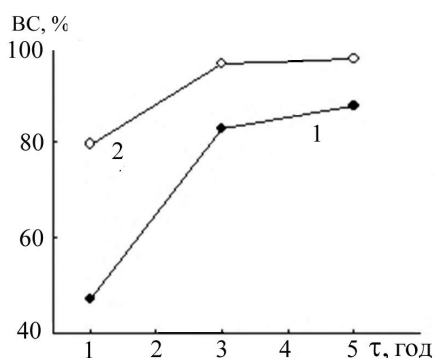


Рис. 4. Сумарний вихід за струмом (ВС) катіонів. Мембрани: вихідні (1), модифіковані (2).

Сумарний вихід за струмом катіонів збільшується до 96 % у випадку модифікованих мембран (рис. 4). Це обумовлено екрануванням нетранспортних пор агрегатами наночастинок, з одного боку, та зменшенням осадоутворення у порах мембран — з іншого.

ВИСНОВКИ. Модифікування катіонообмінних мембран неорганічною іонообмінною складовою приводить до утворення у полімерній матриці як наночастинок ГФЦ (у кластерах і кана-

лах), так і агрегатів наночастинок ГФЦ (у нетранспортних порах при осадженні з необмінно сорбованого електроліту). При модифікуванні аніонообмінної мембрани агрегати ГДЦ формуються, в основному, поза транспортними порами (у межгелевих проміжках та дефектах структури). У модифікованих мембран спостерігається екранування транспортних пор та зростання пористості, обумовленої нетранспортними порами. Екранування агрегатами ГФЦ міжгелевих проміжків веде до покращення зарядової селективності катіонообмінної мембрани. Такі агрегати виконують функцію вторинної мембрани у порах полімерної матриці. А наявність агрегатів ГДЦ в аніонообмінній матриці погіршує зарядову селективність, оскільки для цього неорганічного іоніту ізоелектрична точка досягається в нейтральній області і вторинна мембрана пропускає як аніони, так і катіони. Тому для забезпечення селективного переносу необхідно підтримувати контакт аніонообмінної мембрани з кислим розчином. Отримані органо-неорганічні мембрани можуть бути використані для знесолення молочної сироватки. Показано, що розділення може тривати безперервно та обумовлене стійкістю мембран до отруєння органікою. Агрегати неорганічної складової відіграють роль бар'єру від проникнення органічних домішок в об'єм мембран. Відсутність концентраційної поляризації за умов дограничного струму унеможливило утворення осаду всередині мембрани. За таких умов вихід за струмом іонів досягає 95–98 %.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы органо-неорганические ионообменные мембраны на основе полимерных гетерогенных матриц, которые содержат наночастицы гидрофосфата циркония и гидратированного диоксида циркония. Методами электронной сканирующей микроскопии, импедансной спектроскопии, эталонной контактной порометрии и потенциометрии установлена взаимосвязь между пористой структурой и функциональными свойствами этих материалов. Установлено, что наночастицы способствуют интенсификации переноса ионов через мембраны, а агрегаты служат барьером против проникновения в мембрану необменно сорбированного электролита и органики, отравляющей полимер. Такой барьер исключает концентрационную поляризацию в условиях допредельного тока и, соответственно, образование осадка в объеме мембран. Полученные материалы использованы для электродиализа молочной сыворотки.

SUMMARY. The organic-inorganic ion exchange membranes based on polymer heterogeneous matrices containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate (or nanoparticles of hydrated zirconiumdioxide) were synthesized. Interconnection between porous structure and functional properties of these materials was studied by methods of electron scanning microscopy, impedance spectroscopy, reference contact porosimetry, and potentiometry. It was determined that the nanoparticles promote intensification of ion transport through the membrane and aggregates serve as a barrier for penetration of non-exchange sorbed electrolyte and organics which poison polymer, into the membranes. This barrier eliminates concentration polarization at prelimit current conditions and it, as a result, prevents sedimentation in the volume of membranes. Obtained materials were used for the electrodialysis of whey.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Baker R.W.* Membrane technology and applications. - Newark, California, USA: Wiley, 2012.
2. *Tanaka Y.* // Desalination. -2012. -**301**. -P. 10—25.
3. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. et al.* // Separation and Purification Technology. -2013. -**48**. -P. 2140—2149.
4. *Пономарева Л.Н., Рождественская Л.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 2. -С. 100—107.
5. *Vera E., Sandeaux J., Persin F. et al.* // J. Food Eng. -2009. -**90**, № 1. -P. 67—73.
6. *Diblikova L., Gurda L., Homolova K.* // Desalination and Water Treatment. -2010. -**14**, № 1–3. -P. 208—213.
7. *Lapisova K., Vlcek R., Klotzova J. et al.* // Czech J. Food Sci. -2006. -**24**, №. 6. -P. 261—267.
8. *Ruiz B., Sistat Ph., Huguet P. et al.* // J. Membr. Sci. -2007. -**287**, № 1. -P. 41—50.
9. *Chen J., Ruan H., Wu L., Gao C.* // Chem. Eng. J. -2011. -**168**, № 3. -P. 1272—1278.
10. *Li H., Ai M., Jiang F. et al.* // Solid State Ionics. -2011. -**190**, № 1. -P. 25—29.
11. *Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al.* // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -P. 8125—8132.
12. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M. et al.* // Separ. Sci. Technol. -2012. -**48**, № 14. -P. 2140—2149.
13. *Пономарева Л.М., Дзязько Ю.С., Вольфкович Ю.М. та ін.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 76—79.
14. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect. -2001. -**187**. -P. 349—365.
15. *Sata T.* Ion exchange membranes. Preparation, characterization, modification and application. -Cambridge: RSC Publ., 2004.
16. *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte solution. -New York: Dover, 2002.
17. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах -М.: Наука, 1996.
18. *Walsh F.* A First Course in Electrochemical Engineering. -London: Alresford Press, 1993.

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

Надійшла 06.04.2015

УДК 541.49: 546.56 – 54-386

О.К.Трунова, Г.В.Шовкова, А.О.Гудима, Т.О.Макотрик, І.Вечернікова, О.В.Осадча

КОМПЛЕКСИ МІДІ (II) З БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

Вперше синтезовано новий комплексон біс(фосфонометил)аміноянтарну кислоту (H_6BPMAS) взаємодією DL-аспарагінової та фосфористої кислот з параформальдегідом у кислому середовищі. Методом рН-потенціометричного титрування визначено константи дисоціації кислоти, отримано спектроскопічні (ЯМР-, ІЧ-спектроскопія) та термічні характеристики H_6BPMAS . Досліджено еквімолярні комплекси $Cu(II)$ з біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою у водних розчинах при $C_{Cu(II)} = 10^{-3}$ моль/л у широкому інтервалі рН (1–10). Встановлено утворення комплексів різного протонного складу, розраховано їх константи стійкості та побудовано діаграму розподілу в залежності від рН розчину. Синтезовано твердий комплекс складу $Na_4[CuBPMAS(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$, наведено його гідратний склад, одержано термічні характеристики та запропоновано спосіб координації $Cu(II)$ з донорними групами біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти.

ВСТУП. Амінокарбонові і амінофосфонові комплекси мають високу комплексоутворюючу здатність. Однак фосфорорганічні комплекси мають ряд особливостей, пов'язаних зі своєю стереохімією фосфонові групи [1, 2]. В останні роки широко вивчаються амінокарбоксифосфонові кислоти, в молекулах яких біля донорного атома азоту містяться одночасно карбоксильні і фосфонові групи. Представниками амінокарбоксифосфонових комплексонів є (фосфонометил)гліцин (H_3PMG), (фосфонометил)амінодіоцтова кислота (H_4PMIDA), біс(фосфонометил)гліцин (H_5BPMG), (фосфонометил)аміноянтарна кислота (H_4PMAS) [3–7]. Найважливіше у даних сполуках двох різних ацидогруп, які істотно відрізняються основністю, зарядом, електронодонорною здатністю, стереохімією і розміром, забезпечує їх високу координаційну здатність по відношенню до ряду металів та утворення стійких металокомплексів [8–12].

Досить детально в літературі описано амінокарбоксифосфонати $Cu(II)$, для яких зафіксовано найбільшу різноманітність комплексів. Показано, що мідь утворює з H_3PMG та H_5BPMG в області $2.5 \leq pH \leq 10.5$ досить стійкі комплексні форми $Cu(H_2L)$, $Cu(HL)^0$, $Cu(H-L)(L)$, $Cu(L)$, $Cu_2(L)$, $Cu(L)_2$, $Cu(H_2L)(HL)$ [13–16]. Для системи $Cu(II)$ – H_4PMAS у розчині в інтервалі рН 1–10 утворюються комплекси загального складу $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k = 1, 2$; $m = 3–0$; $n = 1, 2$; $q = 0–1$) [12].

В останні десятиліття зростає кількість стру-

ктурних досліджень амінокарбоксифосфонатів 3d-металів, першим серед яких є полімерний комплекс $\{Na[CuPMG] \cdot 3.5H_2O\}_n$, в якому ліганд координує іон $Cu(II)$ тридентатно з формуванням викривленої квадратної піраміди [17]. Загальним для досліджених металокомплексів змішаних комплексонів є те, що вони представляють собою макромолекулярні полімерні сполуки завдяки містковій функції атомів кисню фосфонові і карбоксильної груп. Кожний іон металу найчастіше зв'язаний з декількома (від двох до чотирьох) фосфоновими групами ліганду, при цьому утворюються полімерно-ланцюгові та шаруваті структури, які укріплюються за рахунок розгалуженої системи водневих зв'язків типу $N-H \cdots O$ і $O-H \cdots O$. Відомі координаційні полімери металокомплексів, які містять бетаїновий атом нітрогену з протонованою аміногрупою комплексону [18–22].

Отримання нових амінокарбоксифосфонових кислот та комплексів на їх основі дозволить розширити знання в області хімії комплексонів та знайти можливість їх подальшого практичного використання. Тому метою даної роботи є синтез, дослідження властивостей нового фосфорвмісного комплексону біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти (H_6BPMAS , H_6L) та вивчення її комплексів з $Cu(II)$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В основі синтезу біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти лежить модифікація традиційної реакції Манніха — взаємодія аспарагінової та фосфо-

ристой кислот з параформальдегідом у кислому середовищі.

Для синтезу комплексонату міді використано сульфат міді $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Точну концентрацію іонів Cu^{2+} визначали методом трилонометричного титрування з індикатором мурексид [23]. Робочі розчини H_6BPMAS необхідної концентрації готували по точно взятій наважці.

Комплекс синтезовано шляхом взаємодії водних розчинів сульфату міді і біс(фосфометил)-аміноянтарної кислоти при їх еквімолярному співвідношенні та pH 6. Осаджували комплекс етанолом (вихід $\sim 78\%$).

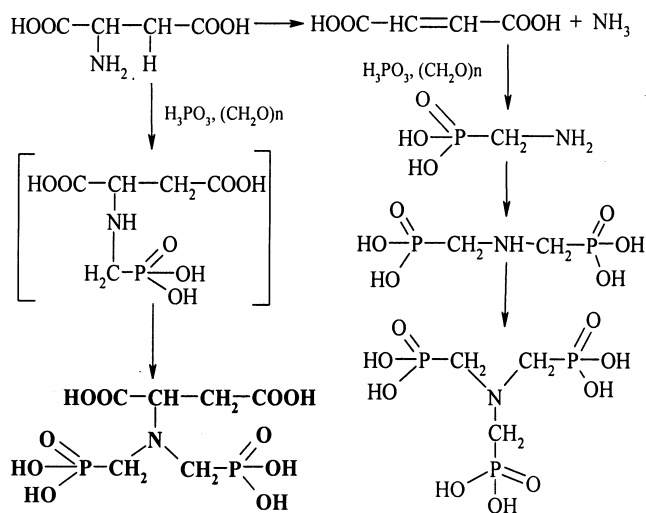
ЯМР (^{31}P , ^{13}C , ^1H) дослідження H_6BPMAS проведено на приладі Avance 400 фірми Bruker. Вміст H, C, N встановлено на аналізаторі CHN за стандартними методиками. Вміст фосфору визначено методом гравіметрії.

Електронні спектри поглинання системи $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ знімали при різних значеннях pH на спектрометрі Specord M 40 (50000—11000 cm^{-1}) у кварцевих кюветах з $l=1\text{ см}$ ($t=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\mu=0.1$; KNO_3). pH визначали на pH-метрі 150-МА, точність ± 0.05 . Константи стійкості та рівноважні концентрації комплексних форм у розчині розраховано за програмою CLNP21 [24].

Термічний і не кількісний мас-спектроскопічний аналіз H_6BPMAS і виділеного у твердому стані біс(фосфометил)аміноянтарату міді(II) проведено на дериватографі Netzsch Sta 409 і квадрупольного мас-спектрометра QMS 403/4 (Balzers). Зразки масою близько 20 мг (з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) нагрівали до 850°C в атмосфері аргону (зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$) з наступним аналізом одержаних газоподібних продуктів. ІЧ-спектри зразків зареєстровано на приладі Nicolet Nexus 670 в діапазоні $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ у вигляді пігулок з KBr.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакція синтезу H_6BPMAS відбувається в трьохкомпонентній системі: гідрофосфорильною компонентою була фосфориста кислота, кетонною — параформальдегідна, аміною — аспарагінова кислота. Реакція проходить в сильно кислому середовищі (pH 1) при довготривалому нагріванні реакційної суміші з утворенням основного продукту — біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти (схема).

Фосфометилування аспарагінової кислоти йде в два етапи з проміжним утворенням (фосфометил)аміноянтарної кислоти. Довготривале кип'ятіння реакційної суміші усклад-



нює проходження реакції через значну кількість побічного продукту — фумарової кислоти, що утворюється в результаті формального відщеплення молекули амоніаку (ідентифіковано за $t_{\text{топл}}$ та ЯМР-спектрами). Наявність такої небажаної аміної компоненти приводить до появи ще одного побічного продукту реакції — нітрилотриметиленфосфонової кислоти.

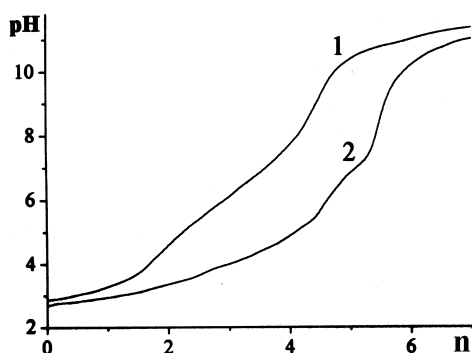
Методика синтезу біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти. Суміш 12.07 г фосфористої (147 ммоль) та DL-аспарагінової (74.46 ммоль) кислот розчиняли в 40 мл 1:1 соляної кислоти. До отриманого розчину, нагрітого до 100°C , невеликими порціями додавали двократний надлишок параформальдегіду, після чого реакційну суміш нагрівали протягом 8—16 год, контролюючи перебіг реакції за даними ^{31}P ЯМР спектроскопії. Після повного зникнення дублетного сигналу вихідної фосфористої кислоти (5.10 м.ч., $^1J=669\text{ Гц}$) реакційну суміш нагрівали ще 2 год. При охолодженні розчину реакційної суміші утворювався осад фумарової кислоти, який відфільтровували і промивали невеликою кількістю підкисленої холодної води. Водний фільтрат, який залишився після видалення фумарової кислоти, упарювали досуха. Білий дрібнокристалічний осад цільового продукту H_6BPMAS утворювався при довготривалому затиранні подрібненої склоподібної маси з абсолютним ізопропанолом; його швидко відфільтровували, промивали абсолютним ізопропанолом, діетиловим естером та висувували у вакуумі. Вихід біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти — 28.29 ммоль (38 %).

Очищення H_6BPMAS проводили обробкою

Т а б л и ц я 1

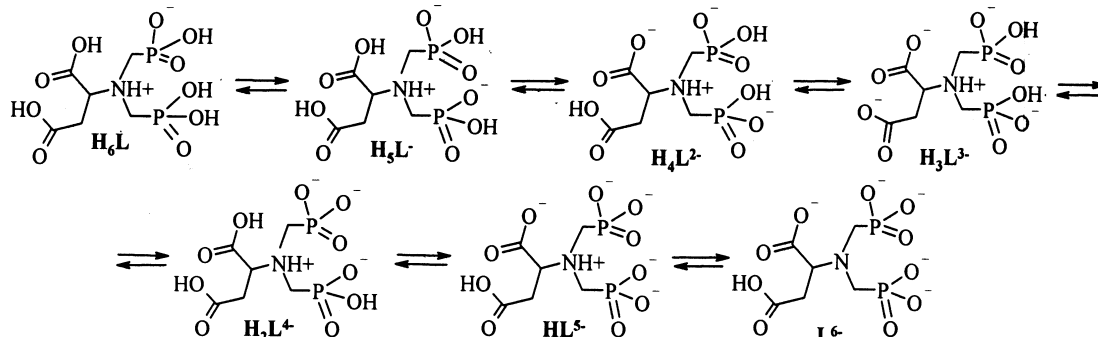
Дані елементного аналізу та ЯМР біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти $C_6H_{13}NO_{10}P_2$

Елемент	Знайдено/ розраховано, %	ЯМР (D_2O), δ , м.ч.	
		^{31}P	^{13}C
C	22.37/22.43	8.86, t, $^2J_{HP} =$ $=12.4$ Гц	CH_2COO- 45.25 ($ps-t = dd$, $^4J_{CP}=3.5$ Гц, $^4J_{CP} = 4.4$ Гц)
H	4.02/4.05		$CH-$ 53.89 (dd , $^1J_{CP} = 139.0$ Гц, $^3J_{CP} =$ $=4.4$ Гц); 63.81 (d , $^3J_{CP} = 7.5$ Гц)
N	4.24/4.36		CH_2COO- 168.82 (s)
P	19.2/19.34		$CHCOO$ 172.55 (s)

Рис. 1. Криві рН-метричного титрування біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти (1) та її комплексу з міддю (II) (2), де n — кількість моль NaOH на моль дослідженої сполуки.

надлишком насиченого розчину нітрату свинцю $Pb(NO_3)_2$ для осадження дрібнокристалічної свинцевої солі комплексону з наступною рекуперацією чистої кислоти газуватим сірководнем аналогічно описаному в роботі [25]. Одержану біс(фосфометил)аміноянтарну кислоту ідентифікували за даними елементного та ЯМР (^{13}C , 1H , ^{31}P) аналізу (табл. 1).

Біс(фосфометил)аміноянтарна кислота —



гігроскопічна речовина білого кольору, добре розчинна у воді, нерозчинна у полярних та неполярних розчинниках, температура топлення $212^\circ C$.

Досліджено кислотні властивості біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти методом рН-потенціометрії. На кривій титрування H_6BPMAS розчином NaOH (рис. 1) спостерігаються три стрибки титрування при додаванні 2, 3 і 5 екв NaOH (три буферні області дисоціації протонів). Перший та другий

стрибок рН мають розмитий вигляд і відповідають дисоціації двох кислотних груп, у яких близькі значення констант дисоціації. Третій, більш виражений стрибок, відповідає дисоціації бетаїнового протону.

За даними рН-метричного титрування з використанням графічного методу Шварценбаха [26] були визначені константи кислотної дисоціації H_6BPMAS ($CH_6BPMAS = 10^{-3}$ моль/л):

Група	$pK_{дис}$	Група	$pK_{дис}$
PO_3H_2	1.47 ± 0.5	PO_3H	5.17 ± 0.04
$\alpha-COOH$	3.20 ± 0.04	PO_3H	6.49 ± 0.06
$\beta-COOH$	3.81 ± 0.05	NH	10.48 ± 0.05

За значеннями цих констант запропоновано схему дисоціації H_6BPMAS (див. нижче).

Оскільки H_6BPMAS є шестиосновною кислотою, то в залежності від рН розчину вона може існувати у вигляді дисоційованих форм різного протонного складу (рис. 2).

Молекула комплексону має бетаїнову (цвіттер-іонну) будову з локалізацією позитивного заряду на третинному атомі азоту, а негативного — на фосфонат-іоні. При підвищенні рН відбувається ступінчаста дисоціація H_6BPMAS з утво-

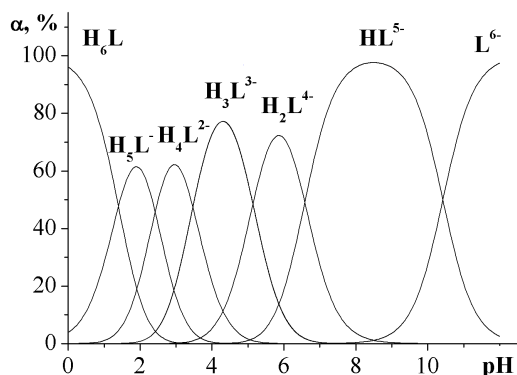


Рис. 2. Діаграма розподілу дисоційованих форм H_6BPMAS у залежності від pH розчину.

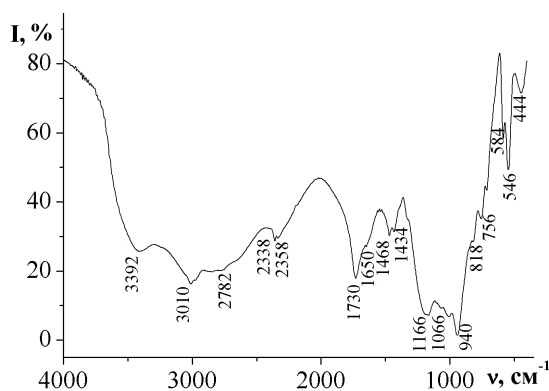


Рис. 3. ІЧ-спектр біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти.

ренням форм H_5L^- (pH 0–4.0), H_4L^{2-} (pH 1.0–5.5), H_3L^{3-} (pH 2.0–7.0), H_2L^{4-} (pH 2.0–8.5), HL^{5-} (pH 5.0–12.0), L^{6-} (pH > 8.0). У достатньо широкому кислотному діапазоні домінує HL^{5-} -форма ліганду, яка, ймовірно, має згорнуту конформацію і є найбільш сприятливою до комплексоутворення, оскільки здатна утворювати максимальну кількість стійких 5- і 6-членних хелатних циклів. Повністю депротонувана форма L^{6-} існує в лужному середовищі (pH > 8). Враховуючи розподілення аніонів H_6BPMAS від pH, можна очікувати утворення металокомплексів різного протонного складу, область існування яких буде зсунута в більш кисле середовище порівняно з областями існування іонів кислоти за рахунок комплексоутворення.

У твердому стані H_6BPMAS досліджено методами ІЧ-спектроскопії і ДТА. В ІЧ-спектрі біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти наявні смуги поглинання всіх функціональних груп комплексону (рис. 3). Смуку при 1730 см^{-1} віднесено

до валентних коливань протонуваних карбоксильних груп, а плече при 1646 см^{-1} — до $\nu_{as}(\text{COO})$. Симетричні коливання карбоксильних груп $\nu_s(\text{COO})$ проявляються при 1468 і 1434 см^{-1} . Смуги поглинання в області 1170 – 900 см^{-1} відповідають валентним коливанням фосфонових груп: $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ — 1166 , $\nu_s(\text{PO}_3)$ — 940 , $\nu_s(\text{P=O})$ — 1066 см^{-1} . Широка смуга поглинання з частотою при 3392 см^{-1} відноситься до частоти коливань молекул абсорбованої води, а смуги зі складною морфологією в області 3010 – 2300 см^{-1} , які належать до $\nu(\text{C-H})$, свідчать як про бетаїнову будову біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти, так і про наявність у молекулі комплексону інтрамолекулярних водневих зв'язків [2]. Численні смуги поглинання в області 820 – 450 см^{-1} відносяться до деформаційних та маятникових коливань аміно-, карбоксильних, метиленових та метинових груп [27].

Термоліз H_6BPMAS проходить в досить широкому температурному інтервалі 70 – 850°C (рис. 4, а). При 70 – 160°C відбувається дегідратація сполуки, яка супроводжується двома ендоефектами при 117 і 153°C , що свідчить про наявність зовнішньо- та внутрішньомолекулярних H_2O , які приймають участь у системі водневих зв'язків. Подальший термічний розклад H_6BPMAS супроводжується рядом термоэффектів (306 , 367 , 412 , 473°C), які пов'язані з частковим декарбоксілюванням та деамінуванням комплексону, що підтверджується відповідними піками на мас-спектрі (рис. 4, б).

Процеси комплексоутворення біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти з іонами Cu^{2+} досліджували методами pH-потенціометричного титрування (рис. 1, крива 2) та ЕСП (рис. 5). Крива pH-потенціометричного титрування системи $\text{Cu(II)}\text{--}H_6BPMAS$ має три буферні області, значно зміщені до більш низьких значень pH порівняно з кривою титрування чистої кислоти. Перша буферна область $0 < n < 2$ відповідає формуванню протонуваних комплексів CuH_5L і CuH_4L . Два стрибки титрування при 5 і 6 еквівалентів лугу обумовлені утворенням комплексів CuHL і CuL відповідно.

В ЕСП системи $\text{Cu(II)}\text{--}H_6BPMAS$ наявна широка смуга поглинання в області 12900 – 11900 см^{-1} , яка характерна для *d-d*-переходів іона міді у викривленому октаедричному оточенні [28]. Аналіз зміщення максимумів смуг поглинання в

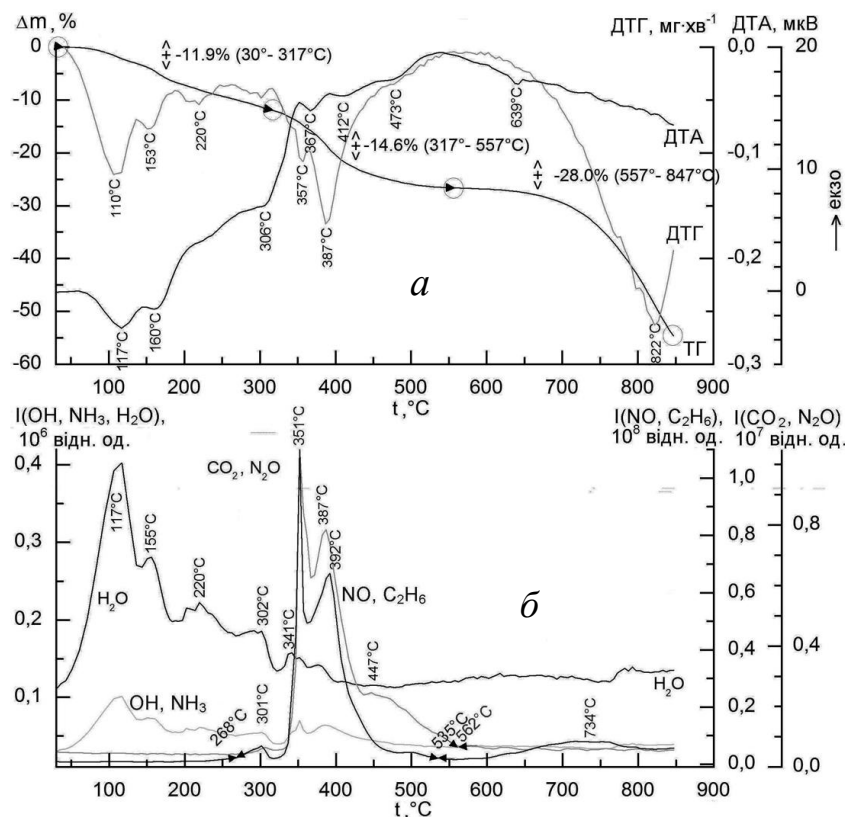


Рис. 4. Термограма (а) та криві термопрограмованої десорбції газоподібних продуктів при термолізі (б) біс(фосфонометил)аміноантранної кислоти.

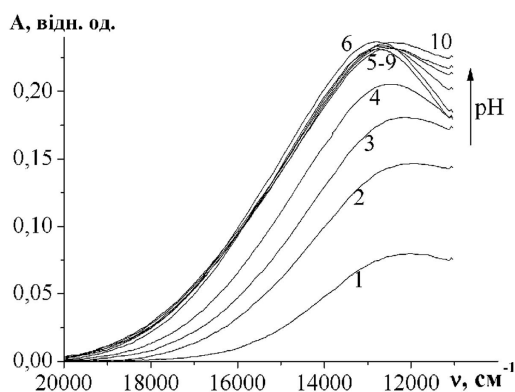
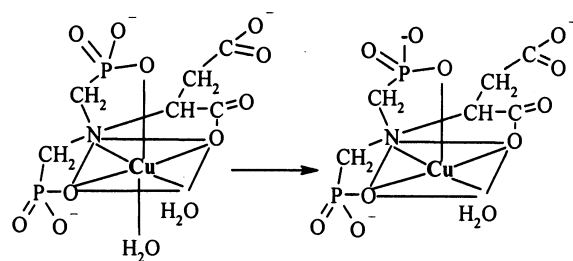


Рис. 5. Електронні спектри поглинання еквімолярних розчинів системи $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ у залежності від рН (відповідає номеру спектру поглинання). $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ЕСП показує, що вже в кислому середовищі відбувається зміна хромофора іону міді. Батохромне зміщення максимуму $\nu_{\text{макс}}$ вже при рН 2 свідчить про початок комплексоутворення. При рН

3–4 в ЕСП спостерігається короткохвильове зміщення ($12120-12560 \text{ cm}^{-1}$), характерне для $d-d$ -переходу іонів Cu^{2+} ($T_{2g} \rightarrow E_g$) в октаедричному кисневому оточенні зі слабким тетрагональним викривленням октаедру [8, 12]. Імовірно, що включення в координацію азоту проходить при рН 5–6 ($\nu_{\text{макс}} = 12840 \text{ cm}^{-1}$). При рН > 7 спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання і поява плеча в низькочастотній області. Така спектральна картина може свідчити про подальше викривлення геометрії навколо ц.а. і навіть не виключає можливість утворення 5-координованих комплексів. Подібне зміщення в ЕСП спостерігали для амінофосфонатів міді (H_6NTP , H_5BPMG , H_4PMIDA), в яких у лужному середовищі шосте координаційне місце екранується донорними групами ліганду внаслідок сильного відштовхування негативно заряджених ацидогруп з утворенням викривленої квадратної піаміди [29, 30]. Мож-

на припустити, що в лужному середовищі в системі $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ відбувається подібна перебудова координаційного поліедру:



Розраховано константи стійкості (табл. 2) і визначено області існування комплексів у системі $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$, які відрізняються ступенем протонування ліганду (рис. 6). Як видно з таблиці, значення $\lg K_{\text{ст}}$ еквімолярних комплексів послідовно закономірно зростають у ряду $\text{CuH}_4\text{L} \rightarrow \text{CuH}_3\text{L} \rightarrow \text{CuH}_2\text{L} \rightarrow \text{CuHL} \rightarrow \text{CuL}$, що пов'язано зі збільшенням числа координованих груп по мірі дисоціації ліганду, а також ут-

Т а б л и ц я 2

Константи стійкості та області існування комплексів Cu(II) з H₆BPMAS ($C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Форма комплексу *	Область існування (рН)	lgK _{ст}	
		ЕСП	рН-титрування
CuH ₄ L	1–4 (max 1.9)	2.20 ± 0.05	2.35 ± 0.07
CuH ₃ L	1–5 (max 2.9)	5.46 ± 0.08	—
CuH ₂ L	1–7.5 (max 3.9)	13.63 ± 0.07	13.29 ± 0.06
CuHL	2–10 (max 6.6)	16.09 ± 0.05	15.92 ± 0.07
CuL	> 6 (max 9.7)	20.44 ± 0.06	20.18 ± 0.05
CuL(OH)	> 7 (max 6.5)	19.08 ± 0.07	—

* Формальні заряди комплексних іонів опущені.

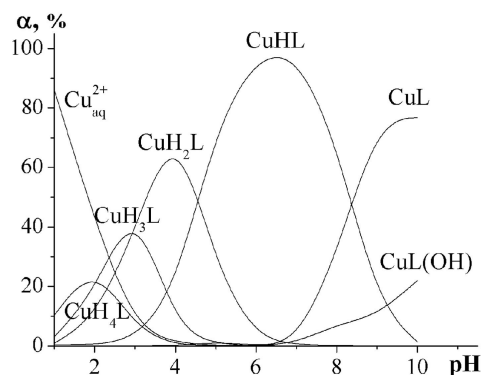


Рис. 6. Діаграма розподілу комплексних форм у системі Cu²⁺—H₆BPMAS (1:1) у залежності від рН розчину. $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

воренням додаткових металоциклів у менш протонуваних комплексах.

Слід відмітити, що $\Delta \lg K_{\text{ст}}$ у парі CuH₄L ↔ CuH₃L (3.26) близькі до рK дисоціації протону β-карбоксильної групи ліганду (див. дані с. 40), що свідчить про координацію іону міді з α-COO-групою у вказаних комплексах. Різке збільшення значення константи стійкості при переході від трипротонного до дипротонного комплексу ($\Delta \lg K_{\text{CuH}_2\text{L}-\text{CuH}_3\text{L}} = 8.17$), імовірно, є результатом відщеплення протону від бетаїнового атома нітрогену біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти з утворенням зв'язку Cu—N. На основі розрахованих значень $\lg K_{\text{ст}}$ були побудовані діаграми розподілу комплексних форм у розчині для еквімолярних систем Cu(II)—H₆BPMAS (рис. 6).

У системі Cu : H₆BPMAS = 1:1 комплексо-

утворення починається в сильноокислому середовищі з утворенням чотири-, три- та дипротонуваних форм комплексів. При поступовому збільшенні рН відбувається утворення комплексів з менш протонуваними формами ліганду. В широкому діапазоні рН (3–10) домінує монопротонований комплекс CuHL. При високих значеннях рН у системі в невеликих кількостях накопичується гідроксокомплекс CuL(OH).

Для синтезу депротонованого комплексу Cu(II) з H₆BPMAS (Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]₂·6H₂O) були обрані умови, в яких, згідно з діаграмою розподілення, даний комплекс є домінуючим. Гідратний склад комплексу і його термічні характеристики визначали методом ДТА (рис. 7).

Розклад комплексу Cu(II) з H₆BPMAS проходить у декілька стадій. Дегідратація комплексу відбувається в досить широкому температурному інтервалі (100–220 °С), з двома ендоефектами при 143 і 193 °С на кривій ДТГ та відповідними сигналами H₂O на кривій термопрограмованої десорбції. Кількісна обробка термогравіметричних даних показала наявність 2 внутрішньо- та 6 зовнішньосферних молекул води в комплексі. При подальшому підвищенні температури (> 225 °С) починається розклад органічної частини комплексу, який супроводжується декарбоксилюванням і деамінуванням ліганду з відщепленням відповідних газоподібних оксидів. Спостерігаються незначні ендо- (236 і 280 °С) і екзо- (338 °С) ефекти та втрата маси зразка на 13.0 %. У температурному інтервалі 397–847 °С сполука остаточно розкладається ($-\Delta m_{\text{експ}} = 2.8 \%$) з руйнуванням вуглецевого скелету BPMAS.

Спосіб координації центрального атома з функціональними групами ліганду визначено методом ІЧ-спектроскопії (табл. 3). У спектрі комплексу відсутня смуга поглинання недисоційованої карбоксильної групи (для H₆BPMAS при 1730 см⁻¹), а симетричні і асиметричні коливання дисоційованих COO⁻-груп зміщуються в область низьких частот відносно аналогічних смуг у спектрі біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти. Смуги поглинання в області 1170–930 см⁻¹ віднесені до коливань фосфонові групи, які для комплексу зазнають низькочастотного зсуву відносно відповідних смуг для H₆BPMAS, підтверджують координацію ліганду. Смуги при 618 і 592 см⁻¹, обумовлені ν коливаннями зв'язків Cu—O, а смуги

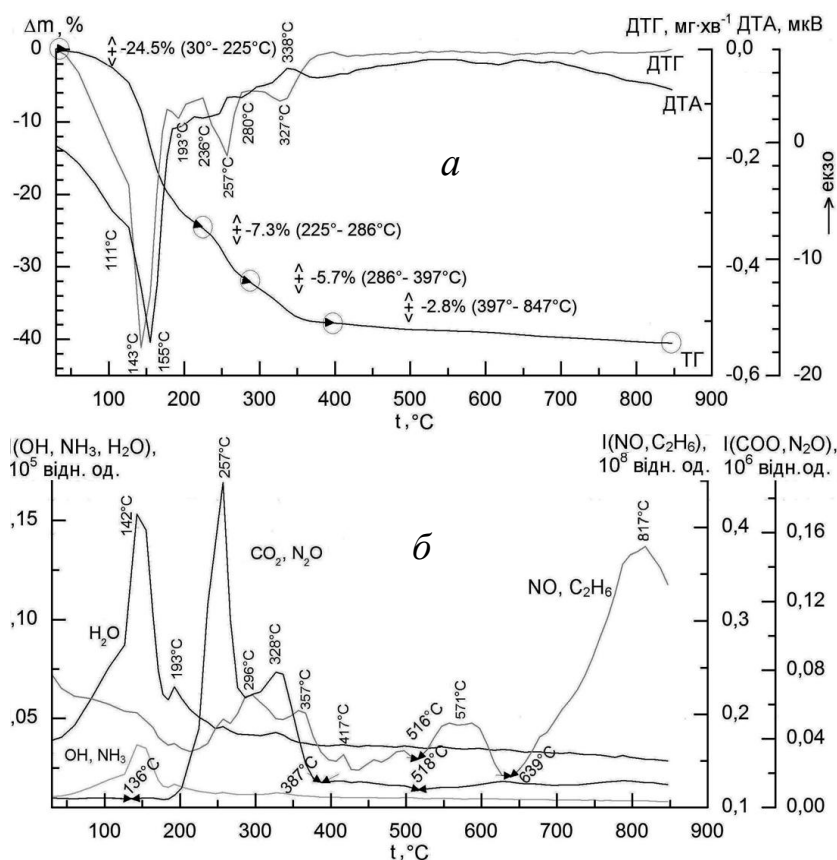


Рис. 7. Термограма (а) та криві термопрограмованої десорбції газоподібних продуктів при термолізі (б) біс(фосфометил)аміносукцинату міді (II).

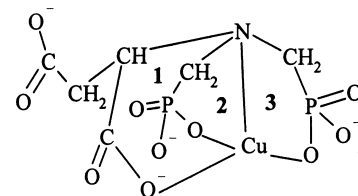
Т а б л и ц я 3

Основні коливальні частоти ІЧ-спектрів (cm^{-1}) і їх віднесення для біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти та комплексу міді (II) на її основі

Група	H_6BPMAS	$\text{Na}_4[\text{CuBPMAS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3392	3428, 3243
$\nu(\text{NH})$	3010	2990
$\nu(\text{COOH})$	1730	—
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1650	1646
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1468, 1434	1464, 1428, 1390
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	1166	1142
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1066	1050, 984
$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$	940	930
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$	—	618, 592
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	—	458

га при 458 cm^{-1} відповідає зв'язку $\text{Cu}-\text{N}$. В ІЧ-спектрі комплексу присутня широка смуга в області $3500\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань кристалізаційної (3428 cm^{-1}) та координованої (3243 cm^{-1}) води [27].

На підставі аналізу ІЧ-спектрів комплексу можна дійти висновку, що у твердому депротонованому комплексі іон міді (II) зв'язаний з атомами кисню α -карбоксихильної та фосфонових груп ліганду та третинним атомом азоту. Враховуючи високе значення константи стійкості комплексу, можна припустити, що в біс(фосфометил)аміносукцинаті міді (II) утворюються 5-членні металоцикли — один гліциновий (1) та два фосфогліцинові (2, 3):



ВИСНОВКИ. Розроблено методику синтезу нового амінокарбоксихосфонового комплексу — біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти, визначено константи її кислотної дисоціації та встановлено порядок депротонування донорних груп H_6BPMAS .

Вивчено комплексоутворення в системах $\text{Cu(II)} : \text{H}_4\text{PMAS} = 1:1$ у водних розчинах у залежності від pH та встановлено утворення комплексів загальної формули $[\text{Cu}(\text{H}_n\text{BiPMAS})(\text{OH})_m]$ ($n = 4\text{--}0$, $m = 1\text{--}0$). Розраховано константи стійкості та визначено області існування різнопротонованих комплексів у залежності від pH середовища. Показано, що найбільш повно процес комплексоутворення проходить в області $\text{pH} > 4$. Синтезовано твердий комплекс складу $\text{Na}_4[\text{CuBPMAS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для якого було отримано термічні характеристики та запропоновано будову.

РЕЗЮМЕ. Впервые синтезирован новый комплексон — бис(фосфометил)-аминоянтарная кисло-

та (H₆BPMAS) взаємодією DL-аспарагінової і фосфористої кислот з параформальдегідом в кислої середі. Методом рН-потенціометричного титрування визначені константи диссоціації кислот, отримані спектроскопічні та термічні характеристики H₆BPMAS. Вивчені еквімолярні комплекси Cu(II) з бис(фосфометил)аміноянтарною кислотою в водних розчинах (рН 1–10). Встановлено утворення комплексів різного протонного складу, розраховані їх константи стійкості і побудована діаграма розподілу в залежності від рН розчину. Синтезовано твердий комплекс складу Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]·6H₂O, наведено його гідратний склад, термічні характеристики і запропоновано спосіб координації Cu(II) з донорними групами бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти.

SUMMARY. New complexone bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid (H₆BPMAS) was synthesized for the first time by interaction of DL-aspartic and phosphoric acids with paraformaldehyde in acidic medium. Acid dissociation constants were identified by pH-potentiometric titration and spectroscopic and thermal characteristics of H₆BPMAS were also obtained. Equimolar complexes of Cu(II) with bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid were studied in aqueous solutions (pH 1–10). Formation of complexes with different proton composition was determined, their stability constants were calculated and distribution diagram depending on pH was drawn. Solid complex having composition of Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]·6H₂O was synthesized and its hydrated composition was established, the thermal characteristics were obtained and the coordination mode of Cu(II) with donor groups of bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid was suggested.

ЛІТЕРАТУРА

- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
- Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. // Проблемы кристаллохимии. -М.: Наука, 1986.
- Sanna D., Bodi I., Douhsina S. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -№ 18. -P. 3275–3282.
- Dhansay M.A., Linder P.W. // J. Coord. Chem. -1993. -28, № 2. -P. 133–145.
- Sawada K., Duan W., Ono V., Saton K. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -№ 6. -P. 919–924.
- Никитина Л.В., Кармазина Л.Д., Дятлова Н.М. // Журн. неорганич. химии. -1974. -19, № 11. -С. 3058–3063.
- Шовкова А.В., Трунова Е.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 9. -С. 13–17.
- Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K. et al. // Inorg. Chem. -2013. -52, № 13. -P. 7467–7477.
- Sheals J., Persson P., Hedman B. // Ibid. -2001. -40, № 17. -P. 4302–4309.
- Motekaitis R.J., Martell A.E. // J. Coord. Chem. -1985. -14, № 2. -P. 139–149.
- Buglyo P., Kiss T., Dyba M. et al. // Polyhedron. -1997. -16, № 19. -P. 3447–3454.
- Трунова Е.К., Шовкова А.В., Вечерникова Э. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 5. -С. 14–21.
- Григорьев А.И., Воронжева Н.И., Дятлова Н.М. // Журн. неорганич. химии. -1980. -25, № 1. -С. 125–133.
- Daniele P.G., De Stefano C., Prenesti E., Sammartano S. // Talanta. -1997. -45, № 2. -P. 425–431.
- Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A. et al. // J. Mol. Liq. -2006. -126. -P. 89–94.
- Undabeytia T., Morillo E. // J. Agric. Food Chem. -2002. -50. -P. 1918–1921.
- Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A. // Inorg. Chim. Acta. -1989. -164, № 1. -P. 59–63.
- Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K. et al. // Inorg. Chem. -2013. -52, № 13. -P. 7467–7477.
- Mao J.-G., Clearfield A. // Ibid. -2002. -41. -P. 2319–2324.
- Georgantas V., Kotsakis N., Raptopoulou C.P. et al. // J. Inorg. Biochem. -2009. -103. -P. 1530–1541.
- Barja B.C., Herszage J., Afonso M.D.S. // Polyhedron. -2001. -20, № 15–16. -P. 1821–1830.
- Bride M.Mc., Kung K.H. // J. Amer. Soil Sci. Soc. -1989. -53, № 6. -P. 1668–1673.
- Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. -Медь. -М.: Наука, 1990.
- Холин Ю.В. // Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264–281.
- Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -87, № 12. -P. 2567–2572.
- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
- Jezowska-Bojczuk M., Kiss T., Kozlowski H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1994. -№ 6. -P. 811–817.
- Buglyo P., Kiss T., Dyba M. et al. // Polyhedron. -1997. -16, № 19. -P. 3447–3454.

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

Надійшла 18.02.2015

УДК 547.42:66.081.4:538.91:544.653.2

Н.В.Черненко, Д.А.Оранский, А.И.Сененко, Я.Ю.Лопатина, А.А.Марченко, О.А.Варзацкий

СИНТЕЗ НОВЫХ АНКЕРНО-ЛИНКЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3-АРИЛПРОПАНТИОЛОВ-1 И ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *

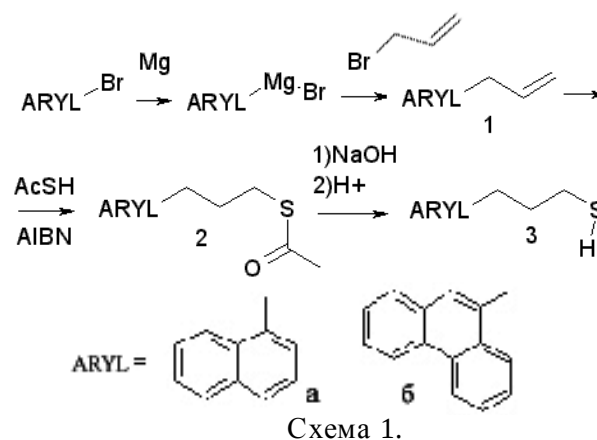
Синтезированы 3-арилпропантиолы-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиол (Т1) и новый, не описанный ранее 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиол (Т2). Установлено, что на активированном угле в растворе метанола происходит физическая адсорбция Т1 и Т2. Из изотерм адсорбции определены константы адсорбционного равновесия по уравнению Ленгмюра. С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследована структура пленок Т1 и Т2 на поверхности Au(III) и на сколе графита. Обнаружено, что молекулы Т1 и Т2 образуют неплотнупакованную разупорядоченную пленку в отличие от 2-нафталиантиола, пленка которого состоит из двух типов упорядоченных островков. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала проведено окисление 3-арилпропантиолов-1. В ацетонитрильном растворе потенциал окисления Т1 равен 1.46 и 1.57 В для стеклоуглеродного (СУ) и платинового (Пт) электродов соответственно, а для Т2 — 1.43 (СУ) и 1.49 В (Пт).

ВВЕДЕНИЕ. 3-арилпропантиолы-1 представляют интерес в качестве анкерно-линкерных соединений [1–3], адсорбция которых на углеродных материалах и введение дополнительной функции при помощи реакционноспособной меркаптогруппы позволяет получить новые гибридные материалы, имеющие широкий спектр возможных применений, таких как модифицированные электроды, селективные сорбенты или сенсоры. Интересной особенностью данного типа соединений является факт, что анкером может быть не только арильный фрагмент в случае адсорбции на поверхность углеродных материалов путем π -стекинг-взаимодействия, но и тиольная группа при иммобилизации на поверхность благородных металлов.

Цель работы — синтез новых 3-арилпропантиолов-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиола и 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиола и изучение их адсорбционных и электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ключевой стадией синтеза 3-арилпропантиолов-1 является реакция радикального присоединения тиоуксусной кислоты к аллиларенам, что делает доступным ряд производных с различными арильными фрагментами (схема 1, а,б).

3-арилпропантиолы-1 синтезировали по разработанной методике (схема 1), которая состоит из трех стадий: синтез аллиларена из исходно-



го бромоарена (1), получение промежуточного соединения арил-пропилмеркаптоацетата (2) и, после снятия ацетильной группы, — соответствующего 3-арилпропантиола-1 (3).

Соединения на каждой стадии синтеза подтверждались спектрами ЯМР ^1H , которые регистрировали на спектрометре Bruker NMR (400 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — CDCl_3 .

Аллиларены. Исходный раствор (0.1 моль) соответствующего бромоарена (Aldrich) в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана (ТГФ) при перемешивании и охлаждении прикапывали к суспензии магниевого порошка (0.11 моль) в 100 мл абсолютного ТГФ (магний предварительно ак-

* Работа выполнена при поддержке инновационного проекта № 01144000718.

тивировали иодом). После растворения практически всего магния (около 2 ч) оставляли перемешиваться еще на 2 ч. Затем охлаждали до -10°C и приливали раствор свежеперегнанного аллилбромид (Aldrich) (0.11 моль) в 50 мл ТГФ, нагревали до комнатной температуры (около 1 ч), выливали в 500 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом. Отгоняли метилен и остаток перегоняли в вакууме.

1а (схема 1): $85^{\circ}\text{C}/1\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 8.03–8.00 (м, 1Н), 7.85–7.82 (м, 1Н), 7.73–7.71 (м, 1Н), 7.52–7.32 (м, 4Н), 6.15–6.04 (м, 1Н), 5.11–5.05 (м, 2Н), 3.83 (д, 2Н, $J=6.2$ Гц), что соответствует работе [4].

1б: $160^{\circ}\text{C}/1\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 8.15 (д, 1Н, $J_1=18$ Гц, $J_2=21$ Гц), 8.11 (д, 1Н, $J=18$ Гц), 7.86 (д, 1Н, $J=15$ Гц), 7.72–7.55 (м, 5Н), 6.29–6.13 (м, 1Н), 5.21 (с, 1Н), 5.16 (д, 1Н, $J=12$ Гц), 3.91 (д, 1Н, $J=6$ Гц); $T_{\text{пл}}=46\text{--}47^{\circ}\text{C}$ (согласно данным работ [5, 6]).

Арил-пропилмеркаптоацетаты. К раствору 0.05 моль аллиларена в 150 мл свежеперегнанного над фосфорным ангидридом тетрачлоруглерода в атмосфере аргона добавляли 0.08 моль свежеперегнанной тиоуксусной кислоты и 50 мг азобисизобутиронитрила (АИБН). Нагревали до 50°C и контролировали протекание реакции при помощи газовой хроматографии. По завершении реакции растворитель и избыток тиоуксусной кислоты упаривали при 30°C в вакууме. Продукт перегоняли в вакууме.

2а (схема 1): $130\text{--}135^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 7.98 (д, 1Н, $J=8.3$ Гц), 7.80 (д, 1Н, $J=7.6$ Гц), 7.67 (д, 1Н, $J=8.3$ Гц), 7.50–7.25 (м, 4Н), 3.14 (т, 2Н, $J=8.1$ Гц), 2.95 (т, 2Н, $J=7.1$ Гц), 2.35 (с, 1Н), 2.07–2.00 (м, 2Н) соответствует данным [7].

2б: $190\text{--}198^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 8.77–8.73 (м, 1Н), 8.68–8.66 (м, 1Н), 8.11–8.07 (м, 1Н), 7.86–7.83 (м, 1Н), 7.69–7.57 (м, 5Н), 3.21 (т, 2Н, $J=7.4$ Гц), 3.04 (т, 2Н, $J=7.3$ Гц), 2.39 (с, 3Н), 2.16–2.05 (м, 2Н).

3-арилпропантиолы-1. Соответствующий арилпропилмеркаптоацетат растворяли в 30 частях этанола, прибавляли 3.5 экв гидроокиси натрия и кипятили 1 ч в атмосфере аргона. Затем подкисляли раствор концентрированной соляной кислотой до сильнокислой реакции и упаривали. Продукт перегоняли в вакууме (в случае фенантрена перекристаллизовывали из системы гексан—хлористый метилен (10:1)).

3а (схема 1): $98\text{--}101^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 7.98 (д, 1Н, $J=8.1$ Гц), 7.78 (д, 1Н, $J=7.6$ Гц), 7.65 (д, 1Н, $J=7.8$ Гц), 7.47–7.20 (м, 4Н), 3.15 (т, 2Н, $J=7.2$ Гц), 2.56 (д.т, 2Н, $J_1=7.2$ Гц, $J_2=7.6$), 2.07–1.99 (м, 2Н), 1.27 (т, 1Н, $J=7.6$ Гц) соответствует данным работы [8].

3б: $190\text{--}198^{\circ}\text{C}/0.01\text{мм}$, ЯМР ^1H : δ (ппм) = 8.78–8.74 (м, 1Н), 8.69–8.67 (д, 1Н, $J=8$ Гц), 8.15–8.11 (м, 1Н), 7.86–7.83 (м, 1Н), 7.70–7.57 (м, 5Н), 3.25 (т, 2Н, $J=7.4$ Гц), 2.68 (д.т, 2Н, $J_1=7.3$ Гц, $J_2=7.9$ Гц), 2.19–2.11 (м, 2Н), 1.46 (т, 1Н, $J=7.9$ Гц).

Синтезируемые таким способом 3-арилпропантиолы-1: 3-нафталин-1-ил-пропан-1-тиол (Т1) и 3-фенантрен-9-ил-пропан-1-тиол (Т2) приведены ниже:

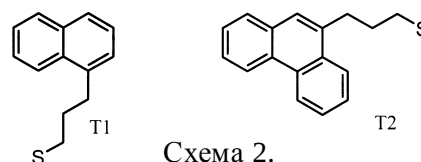


Схема 2.

Молекулы Т1 и Т2 являются тиолами [9] би- и трициклических углеводородов соответственно.

Адсорбцию 3-арилпропантиолов-1 Т1 и Т2 изучали на активированном угле Supra 50 с общей поверхностью $1600\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ фирмы Norit (Нидерланды). Для этого в 7 конических колб вносили навеску 2 мг активированного угля (АУ) и добавляли в них по 10 мл приготовленного раствора от $1.0\cdot 10^{-4}$ до $6.0\cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ Т1 и во втором случае — от $1.0\cdot 10^{-5}$ до $2.3\cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ Т2 в метаноле (CH_3OH). Затем растворы с АУ периодически, через 2 мин интенсивно встряхивали на протяжении 20 мин, после этого 40 мин отстаивали для установления адсорбционного равновесия. Затем содержимое колб отфильтровывали через складчатый фильтр и записывали электронные спектры поглощения (ЭСП) на спектрофотометре Spesord-40M в кварцевой кювете ($l=1$ см).

ЭСП серии исследуемых растворов Т1 и Т2 в CH_3OH после адсорбции на АУ приведены на рис. 1. Пунктиром выделены ЭСП растворов Т1 и Т2 с известной концентрацией реагента с целью определения коэффициента экстинкции (ϵ).

По уравнению Бугера—Ламберта—Бера [10] $A = \epsilon lc$, где A (оптическая плотность) и ϵ — экспериментальные данные, находили равновесную концентрацию (c) Т1 и Т2 после адсорбции на АУ.

Количественной характеристикой адсорбции является удельная адсорбция Γ , определяе-

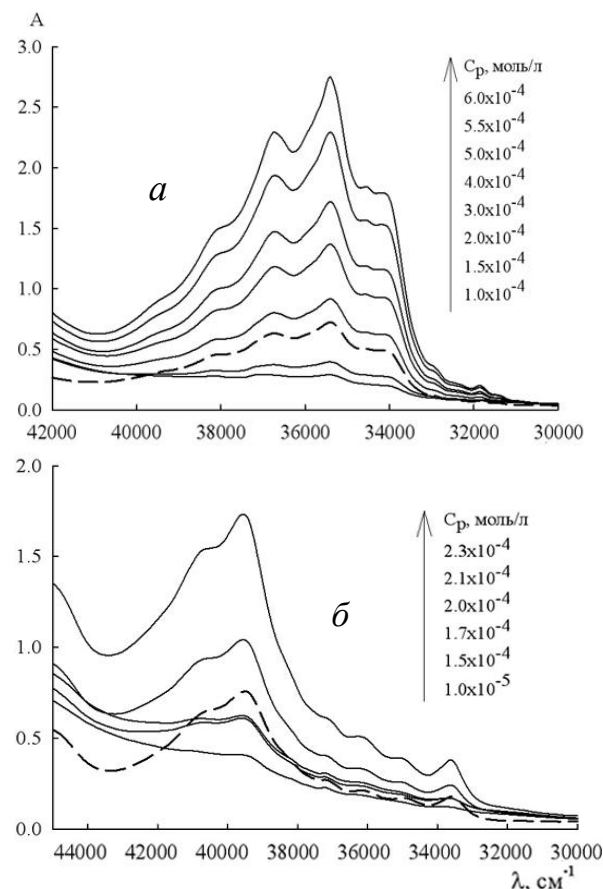


Рис. 1. ЭСП растворов различных концентраций Т1 (а) и Т2 (б) в CH_3OH после адсорбции на АУ; пунктир — ЭСП Т1 ($1.0 \cdot 10^{-4}$) и Т2 ($1.0 \cdot 10^{-5}$) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ без навески АУ.

мая как количество адсорбтива (Т1 или Т2), адсорбируемое единицей массы адсорбента (АУ). Γ вычисляли по разности концентраций Т1 и Т2 в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где m — навеска АУ (0.002 г); V — объем раствора для адсорбции (10 мл CH_3OH); $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{равн}}$ — молярная концентрация Т1 (или Т2) в растворе соответственно до адсорбции и после.

Полученные по уравнению (1) изотермы адсорбции приведены на рис. 2. Кривые хорошо коррелируют с уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра [11, 12] общего вида:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{KC + 1}, \quad (2)$$

где Γ и Γ_{∞} — удельная адсорбция и предельная удельная адсорбция ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$); C — равновес-

ная концентрация Т1 или Т2 ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); K — константа адсорбционного равновесия.

Константы в уравнении Ленгмюра находили графическим путем [12–14], используя линеаризованную форму уравнения (рис. 2, б). Изменение свободной энергии Гиббса описывается уравнением: $G^0 = -RT \ln K$, где K — константа адсорбционного равновесия (2); $T = 298 \text{ K}$ [12, 15]. Свободная энергия Гиббса (G^0) и характеристики процесса адсорбции для Т1 и Т2 на АУ в метаноле приведены ниже:

Адсорбат	Γ_{∞} , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	K	ΔG^0 , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Т1	1.37	$1.61 \cdot 10^4$	-24.00
Т2	1.22	$2.63 \cdot 10^5$	-30.90

Предельная удельная адсорбция для Т1 немного больше, чем для Т2, а константа адсорбционного равновесия на порядок больше для Т2, что соответствует увеличению геометричес-

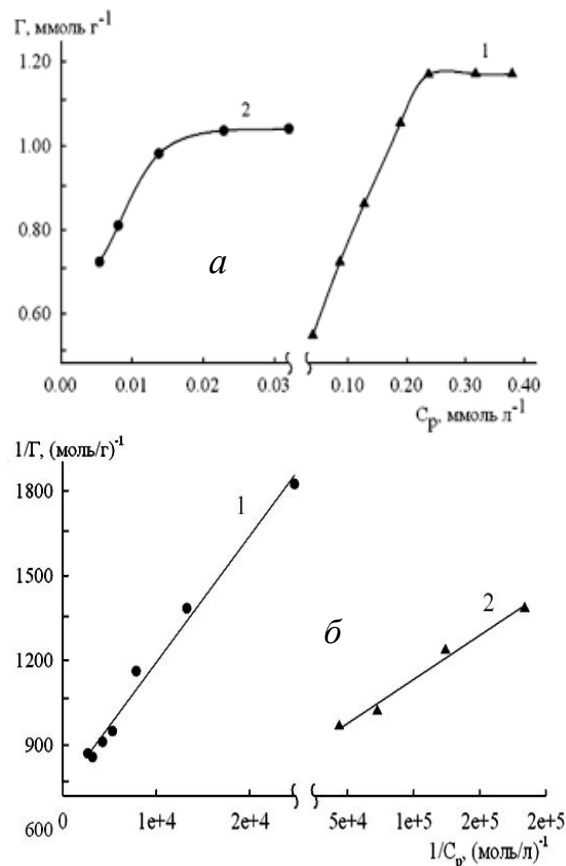


Рис. 2. Изотермы (а) и графическое определение констант в уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра (б): 1 — Т1, 2 — Т2.

ких размеров молекулы и степени анелирования, а значит, и площади молекулы и энергии π -стекинг-взаимодействия с адсорбентом. Значения энергии Гиббса соответствуют физическому типу адсорбции Т1 и Т2 на АУ в метаноле.

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовали органические пленки Т1 и Т2 для сравнительной характеристики изучали пленку 2-нафталинтиола (Т3). С помощью сканирующего туннельного микроскопа NT-MDT Solver Pro (РФ), адаптированного к жидкой среде. СТМ-измерения проводили в режиме постоянного тока непосредственно в тонком слое жидкости (толщина ~ 100 нм), которая одновременно служила растворителем наносимых молекул (рис. 3). При нанесении органических пленок из раствора в качестве растворителя применяли *n*-тетрадекан ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, 99 %, Aldrich). Достоверность результатов подтверждали их воспроизводимостью в широком диапазоне туннельного тока, напряжения в туннельном зазоре и скорости сканирования.

Пленки веществ получали осаждением из

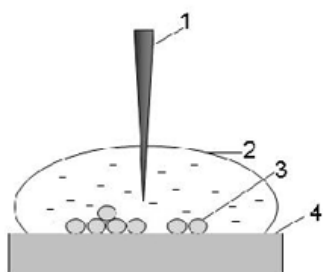


Рис. 3. Схема СТМ-измерений в жидкости: острое СТМ (1); капля растворителя (2); молекулы исследуемого вещества (3), адсорбировавшиеся на подложку (4).

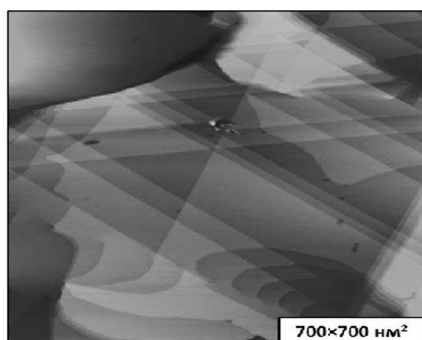
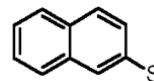


Рис. 4. СТМ-изображение атомно-гладких террас Au(III). Параметры сканирования: $U_t = 0.54$ В; $I_t = 150$ пА.

раствора на атомно-гладкие подложки, в качестве которых использовали реконструированную поверхность Au(III) и поверхность сколов высокоориентированного пиролитического графита. Для приготовления поверхности Au(III) коммерческие подложки (SPI Supplies, США) отжигали в пламени газовой горелки (смесь пропан-бутан). В результате изначально зернистые пленки золота кристаллизировались и на поверхности формировались треугольные атомно-гладкие террасы, разделенные моно- или многоатомными ступенями (рис. 4).

Молекула 2-нафталинтиола (Т3) состоит из двух бензольных колец и присоединенной к ним SH-группы (Aldrich) и имеет схожую структуру с синтезированным тиолом Т1:



Известно [16], что при адсорбции тиолов на Au(III) атом водорода замещается атомом Au так, что направление образовавшейся химической связи S–Au близко к нормали поверхности. Известно также, что при вращении вокруг связи S–C ароматические ядра молекул Т3 могут принимать различные ориентации, формируя таким образом поверхностные ротамеры. Можно ожидать, что в зависимости от угла поворота ротамера монослои могут иметь отличающиеся структуры (ротационный полиморфизм).

После нанесения раствора Т3 (растворитель тетрадекан $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) на реконструированную поверхность Au(III) линии реконструкции подложки не воспроизводились, что свидетельствует о химическом характере адсорбции молекул. СТМ-изображения, зарегистрированные в режиме постоянного тока, обнаруживали два типа упорядоченных островков (α и β) с латеральной протяженностью от 10 до 40 нм (рис. 5). Области между упорядоченными островками заполнены случайно распределенными нанообъектами с латеральными размерами 2–5 нм. Измеренная высота нанообъектов (~ 0.24 нм) близка к высоте моноатомной ступени на поверхности Au(III). На основании этого можно предположить, что наблюдаемые нанообъекты соответствуют двумерным Au-кластерам. Сложная форма кластеров, по-видимому, является результатом химического травления поверхности молекулами Т3, что обычно наблюдается при адсорбции тиолов на Au(III) [17].

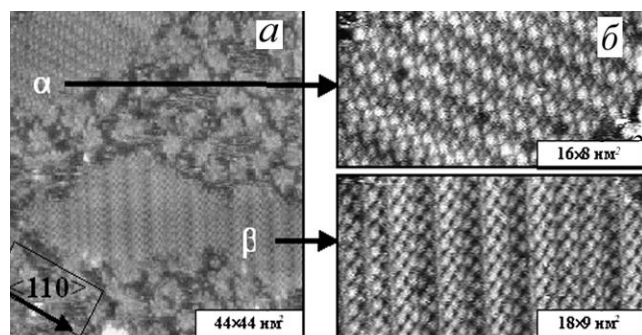


Рис. 5. Сосуществование упорядоченных α - и β -фаз в монослое молекул ТЗ на Au(III) (а); молекулярные разрешения α - и β -островков (б). Угол разориентации островков $\sim 120^\circ$. Параметры сканирования: $U_t = 0.5$ В; $I_t = 50$ пА.

Упорядоченные α - и β -островки состоят из параллельных рядов светлых пятен (рис. 5), размер и яркость которых изменяются от ряда к ряду. Установлено, что независимо от типа островков (α или β) направление рядов всегда параллельно одному из кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ или $\langle 011 \rangle$. Кристаллографическое направление $\langle 110 \rangle$, отмеченное на рис. 5, было определено из СТМ-изображения большего масштаба по взаимной ориентации одного из α -островков и края моноатомной ступени. Таким образом, молекулы ТЗ формируют на Au(III) две различные по структуре фазы, α и β . Обе фазы стабильны на протяжении более 100 ч и занимают на подложке приблизительно равные площади. Мы считаем, что каждая из фаз соответствует двум различным ориентациям ротамера в монослое.

СТМ-исследования молекул Т1 и Т2, адсорбированных на интерфейсе *n*-тетрадекан/Au(III),

обнаружили наличие монослойной пленки. СТМ-изображение выявило неплотнупакованную разупорядоченную пленку, состоящую из островков с латеральной протяженностью 20–25 нм для Т1 и 15–20 нм для Т2. Упорядочение молекул Т1 и Т2 не наблюдается (рис. 6, а, б).

Разупорядоченность пленок молекул Т1 и Т2 по сравнению с пленкой молекул ТЗ, по-видимому, обусловлена наличием дополнительной СЗ-углеродной цепи и нескольких бензольных колец, которые усиливают π -электронное взаимодействие молекул с подложкой, таким образом снижая подвижность последних на поверхности золота. В условиях недостаточной подвижности молекул адсорбата формируется разупорядоченная пленка, что и подтверждается полученными СТМ-изображениями.

Все попытки получить упорядоченные монослои Т1 и Т2 на поверхности высокоориентированного пиролитического графита были безуспешными. СТМ-изображения не обнаруживали признаков упорядочения (рис. 6, в).

Анодное окисление Т1 и Т2 на платиновом и стеклоуглеродном электродах исследовали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами [18]. Изменяли растворы 0.01 моль·л $^{-1}$ Т1 (или Т2) в электролите ацетонитрила, содержащем 0.1 моль·л $^{-1}$ фоновой соли тетрафторбората тетрабутиламмония (Aldrich).

Потенциалы записывали относительно хлор-серебряного электрода сравнения, отделенного от исследуемого раствора мостиком, заполненным раствором фонового электролита. В качестве

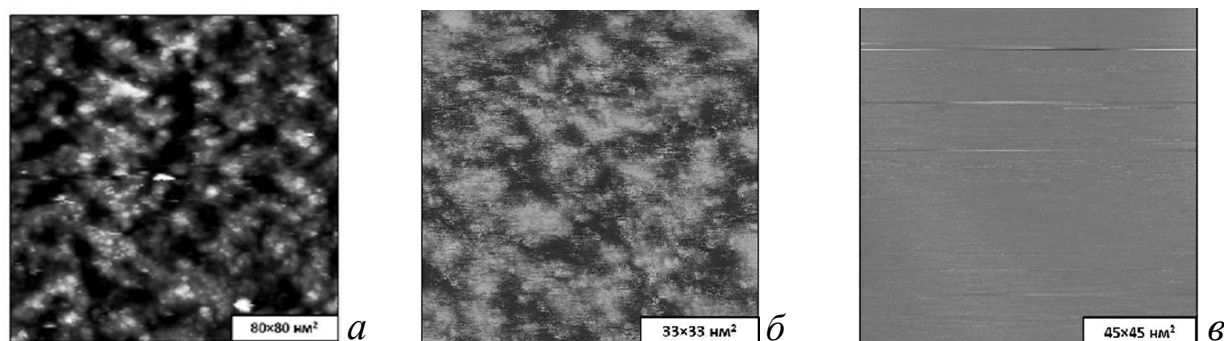


Рис. 6. СТМ-изображения плёнок: а — молекул Т1 ($U_t = 0.77$ В; $I_t = 86$ пА); б — молекул Т2 ($U_t = 0.35$ В; $I_t = 1$ пА); в — молекул Т2, адсорбированных на интерфейсе *n*-тетрадекан–графит ($U_t = 0.35$ В; $I_t = 20$ пА).

вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Площадь рабочего платинового (Пт) электрода 0.5 см^2 , а стеклоуглеродного (СУ) — 0.471 см^2 . Вольт-амперные зависимости регистрировали с помощью потенциостата ИРС-рго (Вольта, РФ). В качестве внутреннего стандарта применяли раствор ферроцена $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного (Ag/AgCl/KCl) электрода сравнения. Сушили и очищали ацетонитрил (CH_3CN) по известной методике [19]. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при скорости развертки потенциала $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, перед экспериментом ячейку продували аргоном.

Окисление Т1 и Т2 на СУ-электроде проводили в пределах потенциалов от 0 до 2 В, а на Пт-электроде — от 0 до 2.5 В (рис. 7). На ЦВА наблюдается обратимая волна окисления/восстановления группы ферроцен/катион ферроцена, которую использовали для внутренней стандар-

Вольт-амперные характеристики окисления $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Т1 и Т2 относительно Ag/AgCl/KCl на СУ- и Пт-электродах *

Электро- д	Т1			Т2		
	$E_{\text{р.а}},$ В	$E_{\text{р.а(Fc/Fc}^+),}$ В	$\frac{I_{\text{р.а(Т1)}}}{I_{\text{р.а(Fc/Fc}^+)}}$	$E_{\text{п.а}},$ В	$E_{\text{р.а(Fc/Fc}^+),}$ В	$\frac{I_{\text{р.а(Т1)}}}{I_{\text{р.а(Fc/Fc}^+)}}$
СУ	1.46	0.52	1.29	1.43	0.54	1.02
Пт	1.57	0.52	1.00	1.49	0.55	0.93

* Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; стандартный потенциал окисления группы Fc/Fc^+ в CH_3CN равен 0.48 В.

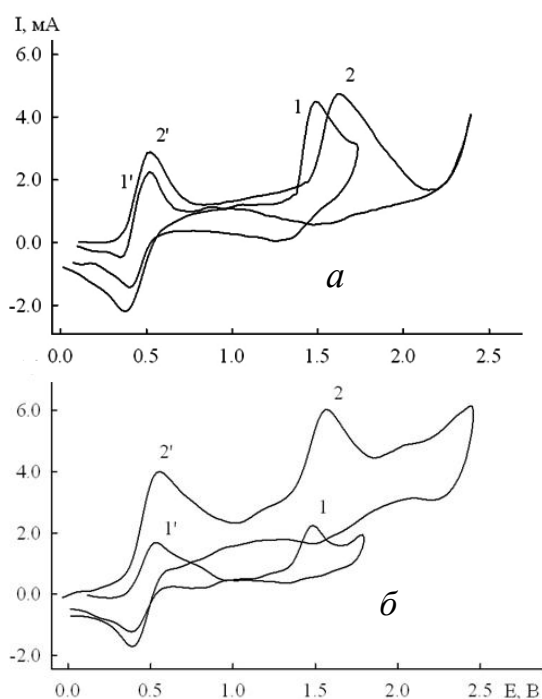


Рис. 7. ЦВА окисления $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Т1 (а) и Т2 (б) на СУ- (1) и Пт- (2) электродах в CH_3CN при фоне $0.1 \text{ М } ((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ относительно Ag/AgCl/KCl в присутствии $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ферроцена.

тизации электролита [20]. Процесс окисления 3-арилпропантиолов-1 Т1 и Т2 происходит необратимо как на СУ-, так и на Пт-электродах: волны восстановления при реверсе тока поляризации не наблюдается при рабочих скоростях развертки. В таблице приведены потенциалы окисления Т1 и Т2 на Пт- и СУ-электродах.

Исследованные 3-арилпропантиолы-1 окисляются на Пт- и СУ-электродах в одну необратимую стадию с переносом одного электрона, как и большинство тиолов [23–25]. Окисление Т1 и Т2 на Пт-электроде происходит со сдвигом в анодную область на 110 и 60 мВ соответственно относительно СУ-электрода (рис. 7, таблица). Это может быть связано с адсорбцией тиолов на Пт-электроде [23, 25] и с ориентационными перестройками при переходе молекул Т1 и Т2 из раствора электролита к поверхности электрода.

ВЫВОДЫ. Синтезированные анкерно-линкерные соединения Т1 и Т2 физически адсорбируются на АУ с удельной адсорбцией 1.37 и $1.22 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. По изотермам адсорбции рассчитаны константы адсорбционного равновесия $1.61 \cdot 10^4$ (Т1) и $2.63 \cdot 10^5$ (Т2). СТМ-исследования показали, что молекулы Т1 и Т2 образуют неплотнупакованную разупорядоченную пленку на поверхности золота. Полученные данные указывают на возможность использования таких соединений в качестве модификаторов углеродных материалов, способных к дальнейшей химической иммобилизации функциональных групп реакциями по тиольной группе.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано 3-арилпропантиол-1: 3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіол (Т1) та новий, не описаний раніше, 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіол (Т2). Вста-

новлено, що на активованому вугіллі в розчині метанолу відбувається фізична адсорбція T1 та T2. З ізо-терм адсорбції знайдено константи адсорбційної рівноваги за рівнянням Ленгмюра. З використанням скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) досліджено структуру плівок T1 і T2 на поверхні Au(III) та на сколі графіту. Виявлено, що молекули T1 і T2 утворюють розупорядковану плівку на відміну від 2-нафталінтіолу, плівка якого складається з двох типів упорядкованих островків. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з лінійною розгорткою потенціалу проведено окислення 3-арілпропантіолів. В ацетонітрильному розчині потенціал окислення T1 дорівнює 1.46 та 1.57 В для скловуглецевого (СВ) та платинового (Pt) електродів відповідно, а для T2 — 1.43 (СВ) та 1.49 (Pt) В.

SUMMARY. 3-Arylpropanethiols-1: 3-naphthalene-1-yl-propane-1-thiol (T1) and new 3-phenanthrene-9-yl-propane-1-thiol (T2), which was not described earlier, have been synthesized. It has been found that the adsorption of T1 and T2 on activated carbon in CH₃OH solution takes place by the molecular mode of interaction and is described by the Langmuir equation. The structure of T1 and T2 films, adsorbed on atomically smooth surfaces of Au(III) and highly oriented pyrolytic graphite, has been investigated by scanning tunnel microscopy (STM). It has been found for the Au(III) substrate that T1 and T2 molecules form a disordered film, whereas 2-naphthalenethiol films consist of ordered islands of two types. In the case of graphite, there is no ordering. The oxidation of 3-arylpropanethiols-1 has been performed by the method of cyclic voltammetry (CV) with linear potential scan. In the CH₃CN solution, the oxidation potential of T1 is 1.46 and 1.57 V for glassy carbon (GC) and platinum (Pt) electrode, respectively, and that of T2 is 1.43 and 1.49 V for GC and Pt electrode respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Patrick Gr.L.* // An Introduction to Medicinal Chemistry. -Oxford: Oxford University press, 2013. -P. 315—318.
2. *Wei Zhang* // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 749—795.
3. www.interceptbloodsystem.com/files/ISBT/ISBT_Stasinopoulos_CERUS.pdf, 2012.

4. *Tiffeneau Daudel* // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. -1908. -**147**, № 10. -P. 678.
5. *Bergmann Bergmann* // J. Amer. Chem. Soc. -1937. -**59**, № 8. -P. 1443—1448.
6. *Bergmann Bergmann* // Ibid. -1938. -**60**, № 8. -P. 1805.
7. *Gaiffe Zenou* // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences. Ser. C: Sciences Chimiques. -1970. -**271**, № 11. -P. 1382.
8. *Marei Et-Al.* // J. Chem. United Arab Republic. -1969. -**12**, № 2. -P. 323—329.
9. *Доналдсон Н.* // Химия и технология соединений нафталинового ряда. -М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. -С. 164—165.
10. *Васильев В.П.* // Аналитическая химия. В 2 ч. -Ч. 2. Физико-химические методы анализа. -М.: Высш. шк., 1989. -С. 50—51.
11. *Лебедева М.И.* // Аналитическая химия. -Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. -С. 62—69.
12. *Полторах О.М.* // Термодинамика в физической химии. -М.: Высш. шк., 1991. -С. 161—164.
13. *Поверхностные явления. Изотермы адсорбции: метод. указания.* -Самара: Изд-во Самар.гос. аэрокосм. ун-та, 2013. -С. 6—8.
14. *Практикум по дисциплине “Коллоидная химия”:* метод. указания. -Симферополь: Изд-во Таврич. национ. ун-та, 2012. -С. 30.
15. *Ayodeji A.* Abstr. Master of Science. -University of Toronto, Canada, 2011. -P. 96—98.
16. *Molina L.M., Hammer B.* // Chem. Phys. Lett. -2002. -**360**, № 3—4. -P. 264—271.
17. *Poirier G.E.* // Chem. Rev. -1997. -**97**, № 4. -P. 1117—1127.
18. *Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-рено Р.* Электрохимия. -М.: РИЦ Техносфера, 2008. -С. 215—219.
19. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. -М.: Мир, 1975. -С. 439—440.
20. *Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* // Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. -М.: Наука, 1983. -С. 134—136.
21. *Шинкарь Е.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Астрахань, 2012.
22. *Чорненко Н.В.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 6. -С. 57—62.
23. *Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Разуваева А.В.* // Вестн. АГТУ. -2005. -Химия. -**29**, № 6. -С. 29—34.

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

Поступила 24.02.2015

УДК 544.52+541.138+621.352

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

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ CdSe И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Изучены фотоэлектрохимические свойства нанокompозитных пленок CdSe — восстановленный оксид графена, нанесенных на титановую подложку со сформированным слоем нанотрубок TiO₂ (NT-TiO₂), показана возможность их использования в фотоэлектрохимической системе с получением водорода. Установлено, что введение оксида графена в полупроводниковые электроды приводит к увеличению их фоточувствительности, что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Базовыми материалами катода могут быть нанокompозиты на основе восстановленного оксида графена, характеристики которых в реакции выделения водорода близки к платиновым металлам.

ВВЕДЕНИЕ. Создание возобновляемых источников энергии — одна из важнейших научно-технических задач современности. В связи с этим большое внимание отводится проблемам использования солнечной энергии с помощью полупроводниковых фотопреобразователей. В настоящее время разрабатываются фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии с накоплением водорода без стадии газообразования [1, 2]. Их успешное применение зависит от технологии получения недорогих и эффективных полупроводниковых и аккумулирующих водород материалов. Основная задача при получении функциональных материалов — разработка методов синтеза, которые обеспечивают высокую длительность и надежность работы электрохимических преобразователей солнечной энергии. Важной проблемой таких систем является повышение эффективности фотопреобразования. Одним из путей ее решения может быть модифицирование и наноструктурирование как поверхности, так и самого материала подложки либо поликристаллического полупроводника для предотвращения рекомбинации носителей заряда и усиления каталитических свойств поверхности.

Цель работы — исследование влияния на фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe введения в их состав оксида графена и наноструктурирования поверхности подложки нанотрубками TiO₂, а также изучение возможности применения катодных материалов на основе вос-

становленного оксида графена в фотоэлектрохимической системе с получением водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали реактивы марки х.ч.: H₂SO₄ (98 %), HF (40 %), HCl (35 %), NaF, KMnO₄, KOH, Na₂S · 9H₂O, CdSe, CdCl₂ · 2.5H₂O, полиэтиленгликоль 6000, H₂[PtCl₆] · 6H₂O, Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O. Для приготовления растворов и промывки применяли бидистиллированную воду.

Оксид и восстановленный оксид графена синтезировали окислительной деструкцией многостенных углеродных нанотрубок [3, 4], полученных каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе. Внешний диаметр углеродных нанотрубок составлял около 10–30 нм, удельная поверхность — 230 м²/г, насыпная плотность — 25–30 г/дм³, количество стенок — от 8 до 15. Углеродные нанотрубки очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты. Нанотрубки TiO₂ были получены методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в сернокислом электролите, содержащем ионы F[–] [5].

Нанокompозитные фотоэлектроды на основе фоточувствительных плёнок CdSe получали механическим нанесением водной дисперсии порошка CdSe в растворе CdCl₂ с полиэтиленгликолем (2 %-й раствор) и 0.19–2.42 % мас. оксида графена (по отношению к массе CdSe). Фотоэлектроды отжигали в воздушной атмосфере при 470–600 °C в течение 1 ч.

Нанокompозитные катоды на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с модифицированной платиной поверхностью готовили прессованием на Ni-сетку 0.07 г/см² ацетиленовой сажи с 25 %-м содержанием политетрафторэтилена и 0.02 г/см² активного материала с 5 %-м содержанием политетрафторэтилена. Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H₂PtCl₆ и 0.2 % ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении ±1 В в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с.

Полученные образцы исследовали на электронном микроскопе JEM-100 CXII и JSM 6700F. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 при излучении CuK_α. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали Raman-микроскопом (Renishaw) при возбуждении He-Ne-лазером с длиной волны λ_{ex} = 632.8 нм. Положение референтного образца Si на 520 см⁻¹ использовали в качестве репера для калибровки волновых чисел. Для сбора и анализа данных КР применяли программное обеспечение WiRE3.4. Кинетику релаксации фотопотенциала изучали с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ-21 (λ = 0.337 мкм, P_и = 1300 Вт/см², t_и = 15 нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс. Отжиг проводили в муфельной печи SNOL, скорость нагрева 5 °С/с. Вольт-амперные характеристики измеряли потенциостатом-гальваностатом Р-8S (Elins, Россия). Фоточувствительность электродов определяли в сульфидном растворе (1 М Na₂S + 1 М КОН), вольт-амперные характеристики катодов — в 30 %-м КОН; электрод сравнения — хлор-серебряный, соединенный солевым мостиком. Источником света служил осветитель ОВС-1 со свето-волоконным шнуром, мощность излучения — 16 мВт/см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Полупроводники на основе халькогенидов Cd (типа A^{IV}B^{VI}) являются эффективными материалами для преобразования солнечной энергии благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны. Они характеризуются небольшой шириной запрещенной зоны и интенсивными прямыми переходами, что позволяет эффективно поглощать видимый свет в относительно тонком (несколько сотен нанометров) фотоактивном слое. Основная

трудность использования относительно узкозонных полупроводников для получения водорода возникает из-за малого отрицательного значения фотопотенциала E_ф и рекомбинационных процессов, протекающих на поверхности, и, как следствие, малого напряжения на фотоэлектрохимической ячейке. Наноструктурирование подложки нанотрубками улучшает адгезию фотоактивного покрытия с основой и способствует собиранию основных носителей тока.

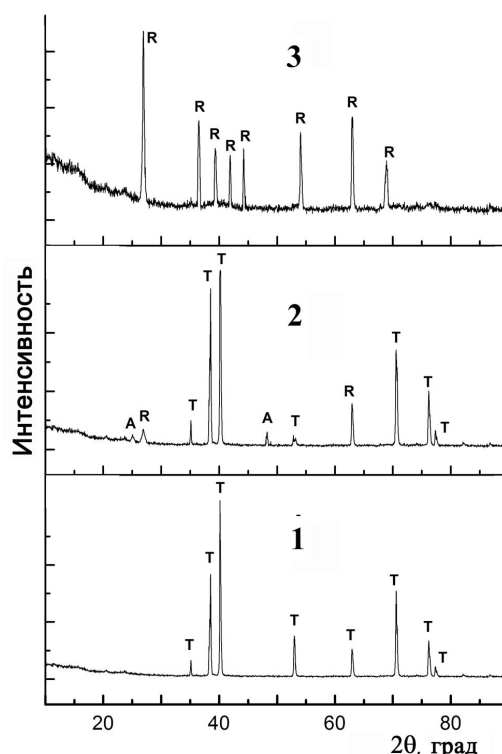


Рис. 1. Рентгенограмма пленок NT-TiO₂-Ti, отожженных при 230 (1), 480 (2) и 680 °С (3) в воздушной атмосфере в течение 3 ч. А, R и Т — соответственно анатаз, рутил и титан.

Нанотрубки TiO₂, полученные анодированием титана, рентгеноаморфны и кристаллизуются при высокотемпературном отжиге. На рис. 1 представлены рентгенограммы фазовых состояний нанотрубок TiO₂ в зависимости от температуры отжига. Фаза анатаза проявляется в диапазоне 250–280 °С, фаза рутила — при 460–500 °С, а полная трансформация в рутил происходит в интервале температур 620–680 °С. Трубчатая структура нанотрубок сохраняется до температуры 580–600 °С. Такой способ подготовки титано-

вой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем полупроводника при его последующем нанесении и отжиге. Значение темнового катодного тока, измеренного на полученных фотоэлектродах в сульфидном электролите, не превышает $4 \cdot 10^{-6}$ А/см² — при потенциалах, соответствующих рабочей точке фотоэлектрохимического преобразователя. Низкие значения токов утечки позволили увеличить напряжение холостого хода V_{xx} до 0.55–0.6 В.

Были исследованы образцы синтезированного оксида графена. На рис. 2 приведена микро-

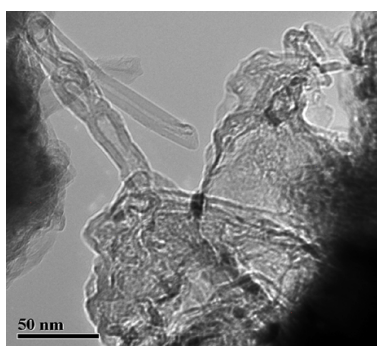


Рис. 2. Оксид графена, полученный из многостенных углеродных нанотрубок.

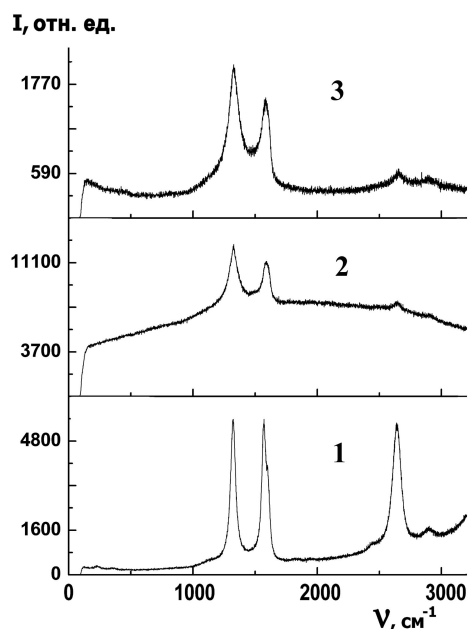


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния для многостенных углеродных нанотрубок (1), оксида (2) и восстановленного оксида графена (3). $\lambda = 633$ нм, интенсивность 50 %.

фотография оксида графена, полученного из углеродных нанотрубок. Рентгенофазовым анализом и спектрами комбинационного рассеяния было подтверждено наличие оксида графена. На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния для исходных нанотрубок, оксида и восстановленного оксида графена. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц графена содержит полосы *G*, *D* и *2D*, аналогично углеродным нанотрубкам. После обработки окислителем углеродных нанотрубок полосы *G* и *D* стали шире: одиночная *G*-полоса — на 1587, *D*-полоса — на 1328 см⁻¹, интенсивность *D*-полосы больше *G*-полосы, количество дефектов увеличилось и электрон-фононное взаимодействие стало меньше. Из анализа спектров следует, что после окисления размер частиц стал меньше исходных нанотрубок, а число слоев графена уменьшилось либо осталось прежним, как в исходных многостенных углеродных нанотрубках.

Также с целью повышения фоточувствительности пленок на основе CdSe в полупроводниковый материал вводили оксид графена. На рис. 4 представлена микрофотография полученных CdSe-электродов после отжига при $t = 530$ °С. Со-

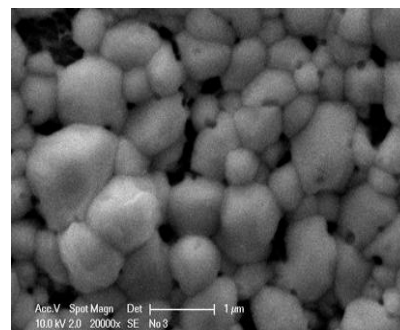


Рис. 4. Микрофотография полупроводниковых пленок CdSe.

гласно литературным данным, при таких температурах происходит восстановление оксида графена путем декарбоксилирования [6]. Установлено, что введение в состав нанокompозита NT-TiO₂—CdSe оксида графена способствует поглощению света и приводит к улучшению его характеристик (рис. 5) за счет лучшего разделения электронно-дырочных пар и, как следствие, уменьшения потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию (рис. 6). Опреде-

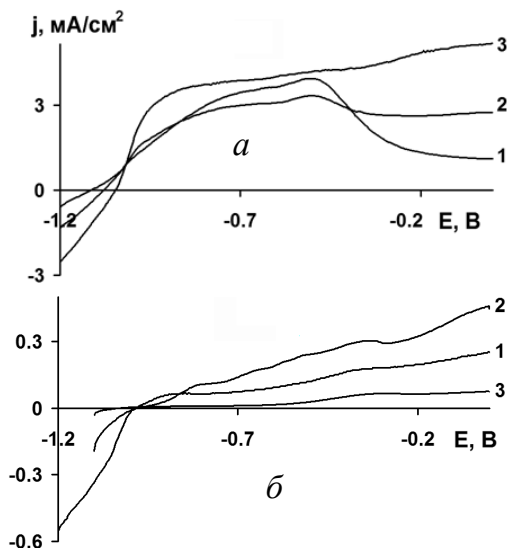


Рис. 5. Поляризационные (а) и темновые поляризационные (б) зависимости для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного оксидом графена: 2 — 0.39; 3 — 1.16 % мас. Раствор 1 М Na₂S + 1 М КОН.

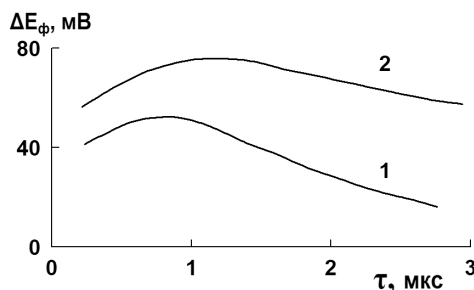


Рис. 6. Релаксация фотопотенциала при импульсном фотовозбуждении электрода NT-TiO₂—CdSe в растворе 1 н. КОН до (1) и после введения восстановленного оксида графена (2).

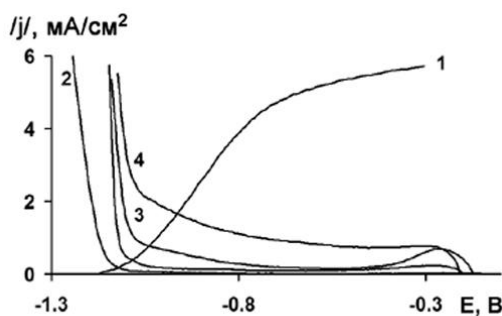


Рис. 7. Сравнительные вольт-амперные характеристики различных электродов: 1 — CdSe, фотоанод; 2 — Pt; 3 — многослойные углеродные нанотрубки + Pt; 4 — восстановленный оксид графена + Pt.

лено оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена — 1.16 % мас., при котором наблюдается максимальное значение величин $V_{xx} \approx 0.6$ В и $I_{K3} \approx 4$ мА/см².

На рис. 7 представлены вольт-амперные характеристики различных катодных материалов для получения водорода и фотоанода для сравнения. Как видно из рисунка, фотоаноды обеспечивают выделение водорода на платине. Характеристики полученных катодных материалов в реакции выделения водорода превышают значения на гладкой платине и близки к платиновой черни.

ВЫВОДЫ. Формирование нанотрубок TiO₂ на титановой подложке увеличивает адгезию поликристаллического CdSe и снижает величину темновых катодных токов. Увеличение эффективности фотопреобразования нанокompозитных электродов на основе NT-TiO₂—CdSe с оксидом графена связано со снижением поверхностной рекомбинации и увеличением фотокаталитической активности поверхности. Оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена составляет 1.16 % мас. В фотоэлектрохимической ячейке для получения водорода базовыми материалами катода могут быть нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена, модифицированных платиной.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічні властивості нанокompозитних плівок CdSe—відновлений оксид графену, нанесених на титанову підкладку зі сформованим шаром нанотрубок TiO₂ (NT-TiO₂), показано можливість їх використання в фотоелектрохімічній системі з отриманням водню. Встановлено, що введення оксиду графена в напівпровідникові електроди приводить до збільшення їх фоточутливості, що пов'язане зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Базовими матеріалами катода можуть бути нанокompозити на основі відновленого оксиду графену, характеристики яких в реакції виділення водню близькі до платинових металів.

SUMMARY. The photoelectrochemical properties of nanocomposite films CdSe—reduced graphene oxide deposited on Ti-substrate with a crafted layer TiO₂ nanotubes (NT-TiO₂), the possibility of their use in photoelectrochemical system with the accumulation of hydrogen were studied. It is shown that the introduction of graphene oxide in semiconductor electrodes increases

their photosensitivity, which is associated with a decrease in the surface recombination velocity. It is shown that the basic material of the cathode can be nanocomposites based on the reduced graphene oxide, whose characteristics in the hydrogen evolution reaction close to the platinum metals.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al.* // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, NATO Science Ser. II Mathematics, Physics and Chemistry / Eds N.Sammes, A.Smirnova, O.Vasylyev.

-2005. -**202**. -Р. 193—198.

2. *Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г.* Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. В.Д.Походенко, В.В.Скороход, Ю.М.Солонін. -Київ: КІМ, 2010.
3. *Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al.* // J. Nanostruct. Chem. -2013. -**3**, № 49. -Р. 1—5.
4. *Колбасов Г.Я., Данилов М.О., Слободянюк І.А. и др.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 7—8. -С. 3—22.
5. *Слободянюк І.А., Русецкий І.А., Колбасов Г.Я.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2012. -**3**, № 3. -С. 330—334.
6. *Physics and Applications of Graphene – Experiments.* / Ed. by Dr. S.Mikhailov. -Croatia: InTech, 2011.

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

Поступила 24.12.2014

В.М.Нікітенко, В.С.Кублановський

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ ОЛОВО—НІКЕЛЬ

Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово—нікель. Найбільш перспективним для застосування в мікроелектроніці замість золотого покриття є сплав олово—нікель з вмістом олова 65, нікелю — 35 % мас. Показано, що одержані покриття придатні до пайки при використанні низькотемпературних припоїв і безкислотних флюсів та до точкової ультразвукової розварки.

ВСТУП. У сучасній мікроелектроніці при виготовленні друкарських плат, напівпровідникових приладів та інтегральних схем широко застосовують фінішні покриття сплавами нікелю, зокрема сплавом олово—нікель, замість золотого або як підшар під золото, оскільки воно не дифундує в сплав, та інші дорогі метали. Функції, які виконують гальванічні покриття в цих пристроях, специфічні. Одержувані покриття повинні мати однорідний хімічний склад і постійні фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості. Функціональні властивості покриттів сплавом олово—нікель, зокрема добре змочування припоєм та здатність до пайки при використанні низькотемпературних припоїв і безкислотних флюсів протягом довгого часу (до 1 року), обумовлюють їх придатність до точкової ультразвукової розварки та надійність у процесі експлуатації напівпровідникових приладів й інтегральних схем, оскільки відсутнє відшарування покриття від основи. Покриття не взаємодіє з маслами, має більш високий перехідний опір, ніж срібне, не змінює його при тривалій експлуатації виробу.

Сплав олово—нікель застосовують як анодний матеріал у літій-іонних акумуляторах (ЛІА). Нікель є електрохімічно інертним щодо процесу впровадження літію і служить своєрідним буфером, сприяючи підвищенню механічної міцності олова в процесі циклування ЛІА.

Один із найпростіших, контрольованих і найбільш ефективних способів отримання покриттів сплавами олово—нікель — електрохімічне осадження з водних розчинів комплексних сполук [1, 2]. Для зближення потенціалів іонів металів, що виділяються на підкладці, потрібно, щоб комплекси електропозитивного металу були більш

міцними, ніж комплекси електронегативного металу. Згідно з діаграмою стану [3, 4] олово утворює з нікелем інтерметаліди складу Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 і Ni_3Sn_4 . Необхідно підкреслити, що гальванічне покриття сплавом олово—нікель — однофазна інтерметалічна сполука SnNi , яка може бути отримана тільки електролітичним методом.

Мета роботи — розробка технологічного процесу нанесення функціональних покриттів сплавом олово—нікель необхідного та постійного складу замість золотого на корпуси напівпровідникових приладів й інтегральних схем.

Покриття сплавом олово—нікель наносили з полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного комплексного електроліту з добавкою та без добавки поверхнево-активної органічної речовини (ПАОР) ОС-20 (моноалкілові ефіри поліетиленгліколю на основі первинних жирних кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, де $n=18$ (марка А), 14–18 (марка Б) або 16–18 (марка В; $m=20$), в якому роль ліганду для іонів олова (II) відіграють фторид-іони, а для іонів нікелю (II) іони амонію.

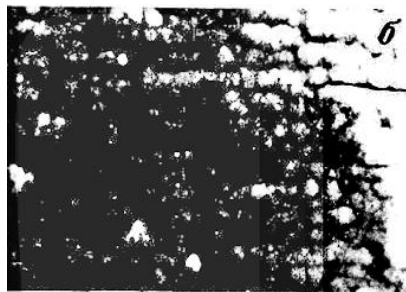
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Покриття сплавом олово—нікель осаджували на мідну, нікелеву фольгу та ковар поверхнею $1.5 \times 2.5 \text{ см}^2$ з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту складу, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: хлорид олова (II) — 40–50; хлорид нікелю (II) — 250–300; фторид амонію — 35–40; фторид натрію — 25–30; ПАОР ОС-20 — 2–5, а також з електроліту без добавки ОС-20 при густині постійного струму $0.5\text{--}2.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ та температурі 50–80 °С. В якості анода використовували графіт. Електроліт готували з реактивів марки ч.д.а. Поверхню зразків перед нанесенням сплаву олово—нікель знежирювали, травили, активували, промивали в дистильованій воді.

Зразки зважували на аналітичних терезах

ВЛА-200 М. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили за допомогою мікроскопа Superprobe-733 (JEOL, Японія) з рентгенівським мікроаналізатором при прискорюючій напрузі 25 кВ. Покриття ковара сплавами олово—нікель випробовували на корозійну стійкість в атмосферних умовах, 10 %-х розчинах соляної та сірчаної кислот. Здатність покриття до ультразвукової розварки перевіряли на установці ДВ-10-833.

Встановлено, що визначальним чинником для нанесення покриттів необхідного складу є температура електроліту. При 40 °С осаджуються грубокристалічні покриття, в яких частка олова складає 99,8 % мас. Підвищення температури електроліту до 65–80 °С (без добавки ПАОР ОС-20 або при вмісті його в електроліті 2–5 г·л⁻¹) приводить до збільшення вмісту нікелю в сплаві до 30–35 % мас. Покриттям притаманна дрібнокристалічна структура та блиск.

Мікрофотографії структури поверхні покриттів сплавом олово—нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту в присутності ПАОР ОС-20 (а) та без добавки ОС-20 (б) при густині струму 0,75 А·дм⁻² і температурі 40 (а) та 70 °С (б) представлені на рисунку.



Мікроструктура поверхні покриттів сплавом олово—нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту в присутності ПАОР ОС-20 (а) та без добавки ОС-20 (б). Збільшення у 1500 (а) і 4000 (б) разів.

Відхилення співвідношення основних компонентів електроліту від заданого практично не впливає на склад сплаву олово—нікель. Зменшення концентрації іонів олова (II) або нікелю (II) в електроліті різко знижує катодний вихід сплаву олово—нікель за струмом. Густина струму практично мало впливає на склад сплаву олово—нікель, однак суттєво впливає на його функціональні властивості, особливо на внутрішні напруження. Вихід сплаву олово—нікель за струмом складає 95–99 %; швидкість осадження сплаву при

густині струму 1,0 А·дм⁻² становить 20 мкм·год⁻¹.

Збільшення вмісту в електроліті фторидів амонію та натрію приводить до підвищення стійкості (міцності) фторидних і фторидно-хлоридних комплексів олова (II) SnF_4^{2-} , $\text{SnF}_2\text{Cl}^{2-}$ і, відповідно, до збільшення концентрації нікелю в сплаві. Виявлено, що природа катіона фториду практично не впливає на склад сплаву олово—нікель, але визначає фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості покриттів. Так, з досліджуваного електроліту, що містить тільки фторид амонію, осаджуються блискучі й крихкі покриття, а з електроліту, що містить фторид натрію, — матові покриття підвищеної пластичності. При одночасній присутності в електроліті фторидів амонію та натрію отримують, як правило, дрібнокристалічні пластичні покриття з блиском, в яких частка олова складає 65, а нікелю — 35 % мас. Введення в електроліт ПАОР ОС-20, сульфатів олова (II) та нікелю (II) приводить також до зменшення крихкості покриттів сплавом олово—нікель.

Експериментально встановлено, що для одержання блискучих покриттів сплавом олово—нікель потрібна постійна фільтрація електроліту, оскільки електролітична ванна дуже чутлива до забруднень, наприклад, іонами важких металів (свинець, кадмій, мідь, залізо, сурма та інші), маслами, жирами, різними органічними сполуками.

З метою зменшення внутрішніх напружень, крихкості покриттів сплавом олово—нікель, для придання їм пластичності та блиску в амонійно-хлоридно-фторидний електроліт вводять також *n*-феніл-, 8-хінолін- та *o*-оксибензойну сульфокислоти, ді-2-диметиламіно-5-піридинметан, желатин, сульфати олова (II), нікелю (II) та інші добавки [5–8].

Пластичність покриттів сплавами олово—нікель відіграє важливу роль, оскільки її зменшення приводить до збільшення крихкості контрольних виводів у процесі паяння або ультразвукової зварки і вірогідності облому їх в процесі монтажу інтегральних схем.

Показано, що покриття сплавами олово—нікель, вміст олова в якому перевищує 70 % мас., не відповідають по своїм функціональним вла-

стивостям ряду технологічних вимог, які пред'являються до покриттів, що використовуються при виготовленні напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Дані про функціональні властивості сплавів олово—нікель дозволяють зробити деякі припущення про можливі причини відмов, що виникають у процесі монтажу та експлуатації напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Однією з таких причин є невідповідність складу сплаву, який одержують у процесі електролізу, технічним вимогам, що може бути обумовлено відхиленням умов електроосадження сплаву олово—нікель від необхідного режиму.

У процесі монтажу напівпровідникових приладів при паянні або ультразвуковій зварці має місце локальне підвищення температури до 300 °С. При цьому зростає вірогідність розпаду перенасиченого твердого розчину з виділенням чистого олова. Температура перетворення однофазного сплаву олово—нікель знижується зі збільшенням вмісту олова в сплаві і становить всього 100 °С для сплаву, в якому вміст олова складає 70 % мас. [9]. Це може бути причиною розшарування покриття в процесі монтажу напівпровідникових приладів й інтегральних схем. Утворення двофазної структури обумовлює зміну фізико-механічних, хімічних та функціональних властивостей покриття та приводить до підвищення твердості та міцності сплаву олово—нікель і супроводжується зменшенням його пластичності. При цьому збільшується крихкість покриття і виникає вірогідність облому контрольних виводів у процесі паяння або ультразвукової розварки.

Враховуючи сказане вище, можна стверджувати, що сплав олово—нікель з вмістом олова 65 і нікелю 35 % мас. є найбільш перспективним для застосування в мікроелектроніці. Випробування електролітичних покриттів кова-ра сплавами олово—нікель на міцність мікрозварного з'єднання з алюмінієвим дротом діаметром 30 мкм показали, що якнайкращі фізико-хімічні властивості має покриття завтовшки 3–4 мкм. Середнє зусилля руйнування мікрозварного з'єднання, одержаного методом точкової ультразвукової розварки, складає 6.1–9.4 г при коефіцієнті варіації 22.5 %.

Отримані результати свідчать, що необхідно чітко дотримуватись параметрів та режиму

електроосадження сплаву олово—нікель: співвідношення концентрацій компонентів електроліту, густини струму та температури. Потрібно також контролювати склад сплаву, проводити якісну оцінку стану поверхонь зварюваних або паяних деталей і вносити відповідні уточнення в режими технологічних процесів утворення міжз'єднань.

Запропонований спосіб виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем має ряд переваг у порівнянні з відповідним прототипом: по-перше, скорочується час підготовки поверхні кова-ра під покриття; по-друге, спрощується процес нанесення корозійностійких функціональних покриттів сплавом олово—нікель, оскільки замість двошарового покриття наноситься одношарове; по-третє, дає можливість зменшити товщину захисного покриття в 2–2.5 рази і, відповідно, його вартість.

ВИСНОВКИ. Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово—нікель на корпуси інтегральних схем замість золотого.

Досліджено вплив іонного складу електроліту без добавок, а також у присутності ПАОР ОС-20 і режиму електролізу на структуру та фізико-хімічні властивості покриттів сплавом олово—нікель. Вони дрібнокристалічні, практично безпористі, мають добру адгезію до основи (кова-ру), підвищені мікротвердість і пластичність, високу відбивну здатність, зносостійкість і корозійну стійкість до агресивних середовищ. Покриття не взаємодіють з маслами, мають більш високий перехідний опір, ніж срібні, і не змінюють його при експлуатації.

Найбільш перспективними для використання в мікроелектроніці є електролітичні покриття сплавом олово—нікель з вмістом олова 65 і нікелю — 35 % мас. Функціональні властивості покриттів олово—нікель обумовлюють їх придатність до точкової ультразвукової розварки з алюмінієвим дротом і надійність у процесі герметизації та експлуатації напівпровідникових приладів й інтегральних схем.

РЕЗЮМЕ. Предложен оптимальный состав полилигандного аммонийно-хлоридно-фторидного электролита и режим электролиза для получения функ-

циональных покрытий сплавом олово—никель. Наиболее перспективным для применения в микроэлектронике взамен золотого покрытия является сплав олово—никель с содержанием олова 65 и никеля 35 % мас. Показано, что полученные покрытия пригодны к пайке при использовании низкотемпературных припоев и бескислотных флюсов и к точечной ультразвуковой сварке.

SUMMARY. The optimal composition of a polyligand ammonium-chloride-fluoride electrolyte and electrolysis conditions for the deposition of functional tin-nickel coatings are proposed. Tin-nickel alloy with tin content of 65 wt % and nickel content of 35 wt % has the greatest promise in microelectronics. It has been shown that the obtained coatings are suitable for soldering using low-temperature solders and acid-free fluxes and for ultrasonic spot welding.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B.* // J. Power Sourc. -2006. -**160**, № 2. -P. 1336—1341.
2. *Huang L., Wei H.B., Ke F-Sh. et al.* // J. Electrochem. Acta. - 2009. -**54**. -P. 2693—2698.
3. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of binary alloys. -New York: McGraw-hill book company, 1958. -Vol. 2.
4. *Elliott R.P.* Constitution of binary alloys first supplement. -New York: McGraw-hill book company, 1968. -Vol. 2.
5. *A.c.310951, CCCP. МКИ С 23b 5/38.* -Опубл. 26.03.1971.
6. *A.c. 314819, CCCP. МКИ С 23b 5/38.* -Опубл. 26.03.1971.
7. *A.c. 570661, CCCP. МКИ С 25D 3/60.* -Опубл. 12.11.1975.
8. *A.c. 808563, CCCP. МКИ С 25D 3/60.* -Опубл. 28.05.1979.
9. *Enomoto H., Fujiwara Y., Izaki M. et al.* // J. Metal. Finish. Soc. Japan. -1982. -**33**, № 8. -P. 369—374.

Надійшла 01.04.2015

УДК 541.138:547.466:541.183

И.Е.Миронюк, О.С.Кругляк, Г.С.Шаповал

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТИОЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ НА ЗОЛОТОМ КАТОДЕ

Электрохимические процессы с участием цистеина и ацетилцистеина на золотом катоде исследованы методами импедансометрии, дифференциальной импульсной и циклической вольтамперометрии. Установлены различия в механизме электрохимического восстановления сульфгидрильной группы цистеина и ацетилцистеина. Показано, что для цистеина первичным процессом является катодное восстановление S–H-связи с образованием и адсорбцией аниона RS^- , а для ацетилцистеина — специфическая адсорбция, сопровождающаяся расщеплением S–H-связи сульфгидрильной группы с дальнейшим восстановлением образовавшегося при этом протона. Рассчитанные энергии взаимодействия с подложкой при адсорбции ацетилцистеина имеют более низкие значения по сравнению с цистеином, а энергии латеральных взаимодействий адсорбированных молекул этих аминокислот имеют противоположные знаки. Обнаруженные особенности электрохимического поведения исследуемых аминокислот связаны с наличием нескомпенсированного отрицательного заряда на карбоксильной группе ацетилцистеина.

ВВЕДЕНИЕ. Неослабевающий интерес к электродным процессам на золоте обусловлен достаточно широкими возможностями его применения, в частности в качестве трансдьюсера в биосенсорах, в комбинированных имплантатах, в стоматологии, в кардиохирургии для защиты сердечной мышцы [1–3]. Такие уникальные свойства золота, как его инертность и способность адсорбировать биомолекулы, позволяют надеяться, что этот металл может быть с успехом использован для моделирования электрохимических процессов, протекающих в биосистемах с участием протеинов и входящих в их состав аминокислот [4, 5]. В большинстве опубликованных работ исследования электродных процессов аминокислот на золоте проведены в анодной области потенциалов [6, 7]. Однако при этом процесс осложнен возможностью анодного растворения и участия золота в электрохимических реакциях аминокислот [8]. В то же время незаслуженно мало внимания уделяется изучению электродных процессов на поверхности золота в отрицательной области потенциалов.

С нашей точки зрения, используя золото в качестве катода, можно моделировать электрохимические процессы, происходящие с участием аминокислот на отрицательно заряженной стороне биомембран. Исследование взаимодействия между аминокислотой и поверхностью отрицательно заряженного металла может открыть не то-

лько возможность более глубокого понимания механизма электрохимических реакций в биосистемах, но и способствовать изготовлению новых биоматериалов для медицинских и фармацевтических целей, а также созданию биосенсоров. В этом ключе представляют интерес аминокислоты, содержащие сульфгидрильную группу, способные к специфической адсорбции и образованию самоорганизующихся слоев на поверхности адсорбента [9, 10].

Известно, что электрохимические свойства тиолов, их способность к реакциям гетерогенного электронного переноса, механизм этого процесса и природа образующихся продуктов определяются как химическим строением органического радикала R молекулы RSH , так и склонностью атома серы к взаимодействию с металлом в случае адсорбции [11]. Существует мнение, что реакции электрохимического восстановления тиолсодержащих соединений удастся реализовать в доступной области потенциалов только при условии соответствующего строения остова R молекулы RSH [11].

Цель настоящей работы — исследование электрохимического поведения на золотом катоде двух аминокислот — цистеина и ацетилцистеина, достаточно близких по строению, но отличающихся наличием ацетильной группы и величиной кислотности, в растворе, моделирующем физиологическую среду биосистемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объекты исследования — L-цистеин (Fluka) и N-ацетил-L-цистеин (Merck) использовали без дополнительной очистки. Растворы аминокислот в 0.1 М водном растворе NaCl готовили непосредственно перед измерениями. Фоновый электролит (0.1 М раствор NaCl) готовили из дважды перекристаллизованного NaCl квалификации х.ч. в бидистиллированной воде.

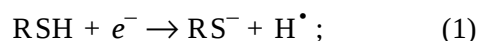
Дифференциальные вольтамперные кривые получали с помощью сопряженного с компьютером полярографа ПУ-1 в специальном импульсном режиме [12], циклические вольтамперограммы — на потенциостате ПИ-50. Все исследования проводили в трехэлектродной ячейке. Потенциал золотого рабочего электрода задавали относительно хлорсеребряного электрода сравнения, вспомогательным электродом служила платиновая спираль.

Адсорбцию исследуемых соединений на золотом катоде изучали методом спектроскопии импеданса (универсальная система ACM Instruments Auto) по трехэлектродной схеме [13]. В качестве рабочего использовали золотой торцевой электрод, вспомогательным служила платиновая пластина, потенциал задавали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Измерения выполняли после удаления из исследуемых растворов кислорода, для чего раствор в электрохимической ячейке продували аргоном в течение 60 мин. В процессе измерений осуществляли наддув аргона высшей очистки.

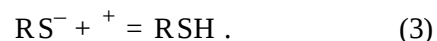
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рассмотрим вольтамперные кривые восстановления цистеина на золотом электроде на фоне 0.1 М NaCl в воде в отрицательной области потенциалов. Как видно из рис. 1, на $di/dE-E$ кривой при потенциале $E = -0.9$ В наблюдается пик волны, который растет с увеличением концентрации цистеина. Эта волна характеризует электрохимическое восстановление сульфгидрильной группы, сопровождающееся расщеплением S-H-связи.

Подобное расщепление описано при восстановлении по одноэлектронному механизму на золотом электроде 1,3-пропандитиола, в результате чего на вольтамперной кривой авторы наблюдали два катодных пика, отвечающих последовательному катодному восстановлению двух сульфгидрильных групп и выделению водорода [14]. Реакции (1) и (2) соответствуют восстано-

лению одной такой группы:



Этот механизм был предложен авторами [14] для электрохимической реакции в апротонном растворителе — ацетонитриле. В нашем случае восстановление в протонной слабокислой среде (pH 5.83), возможно, осложнено быстрым протонированием образовавшегося аниона:



что приводит к необратимости электрохимического процесса в целом. Судя по циклической вольтамперной кривой (рис. 2, кривая 2), на которой наблюдается только катодный пик, процесс восстановления цистеина (реакция (1)), действительно, полностью необратим. Кроме того, он может быть осложнен специфической адсорбцией цистеина.

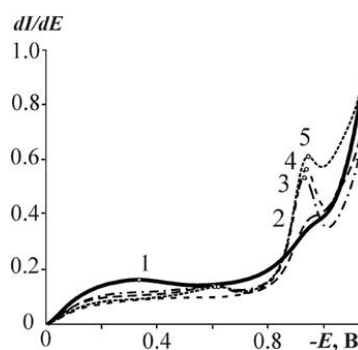


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления на золотом электроде на фоне 0.1 М раствора NaCl в воде (1) цистеина: 2 — 0.10; 3 — 0.19; 4 — 0.29; 5 — $0.38 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

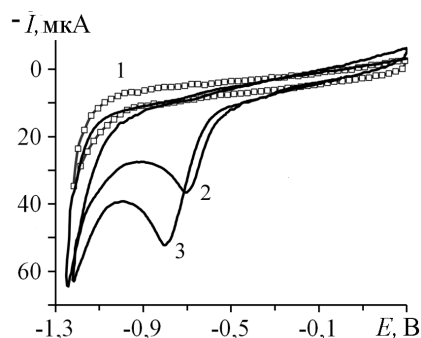


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы золотого электрода на фоне 0.1 М NaCl (1) в присутствии $1.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л цистеина (2) и $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л ацетилцистеина (3).

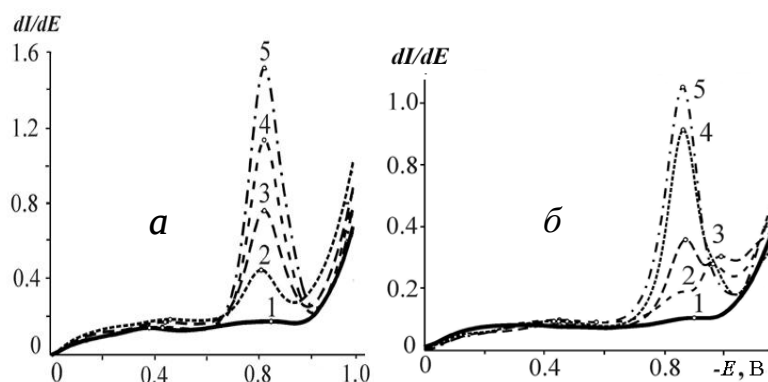


Рис. 3. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления на золотом электроде на фоне 0.1 М раствора NaCl в воде (1) ацетилцистеина: 2 — 0.10; 3 — 0.19; 4 — 0.38; 5 — $0.57 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а) и соляной кислоты: 2 — 0.1; 3 — 0.19; 4 — 0.38; 5 — $0.48 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б).

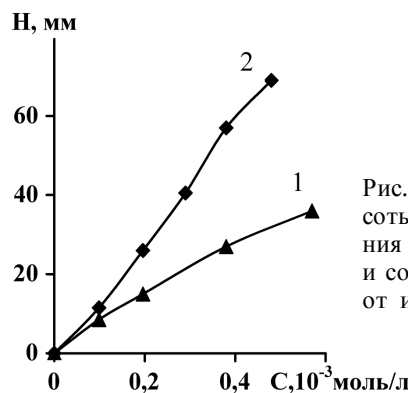
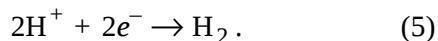
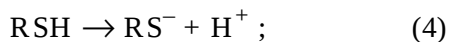


Рис. 4. Зависимость высоты пика восстановления ацетилцистеина (1) и соляной кислоты (2) от их концентрации.

При восстановлении ацетилцистеина, pH которого 3.2, на дифференциальной вольт-амперной кривой просматривается четкий, растущий с концентрацией ацетилцистеина пик восстановления при $E = -0.82$ В (рис. 3, а).

С нашей точки зрения, этот пик соответствует восстановлению водорода, образующегося при диссоциации карбоксильной группы, а также при расщеплении сульфгидрильной группы ацетилцистеина:



Подтверждением сказанному может служить специально проведенный опыт по электрохимическому восстановлению водорода соляной кислоты на золотом электроде в наших условиях (рис. 3, б). В этом случае наблюдается картина, подобная той, которая характерна и для восстановления ацетилцистеина: растущий с concentra-

цией кислоты пик при $E = -0.86$ В. Причем угол наклона кривой зависимости высоты пика соляной кислоты от ее концентрации больше, чем в случае ацетилцистеина, что отражает различия их констант диссоциации (рис. 4). Таким образом, пик на вольтамперограммах ацетилцистеина соответствует реакции (5). На циклических вольтамперограммах ацетилцистеина, как и цистеина, дает одну необратимую волну, при $E \approx -0.80$ В, и сдвигает начало процесса восстановления водорода в положительную область потенциалов сильнее, чем цистеин (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, наличие в ацетилцистеине способной к диссоциации карбоксильной группы, нескомпенсированной аминогруппой, приводит к изменению последовательности в реакции электрохимического восстановления сульфгидрильной группы.

Описанные выше процессы восстановления аминокислот происходят в двойном электрическом слое (ДЭС) на поверхности золотого электрода в отрицательной области потенциалов, где, как и в положительной области [10], могут адсорбироваться исследуемые аминокислоты. Действительно, и цистеин и ацетилцистеин адсорбируются на золотом катоде, о чем свидетельствует ряд данных, полученных методом импедансометрии (рис. 5, 6).

Форма полученных для системы золотой электрод—цистеин диаграмм Найквиста (рис. 5, а) позволяет использовать для описания системы последовательно-параллельную схему Эршлера—Рендлса, включающую емкость двойного слоя, сопротивление раствора и поляризационное сопротивление [15]. Эта форма аналогична для цистеина и ацетилцистеина во всем диапазоне потенциалов. С увеличением концентрации цистеина поляризационное сопротивление золотого электрода возрастает (рис. 5, б), что подтверждает формирование на поверхности электрода адсорбционного слоя цистеина. При этом емкость ДЭС с увеличением концентрации цистеина также повышается во всем диапазоне отрицательных потенциалов (рис. 6, а). Аналогичное повышение емкости ДЭС серебряного электрода наблюда-

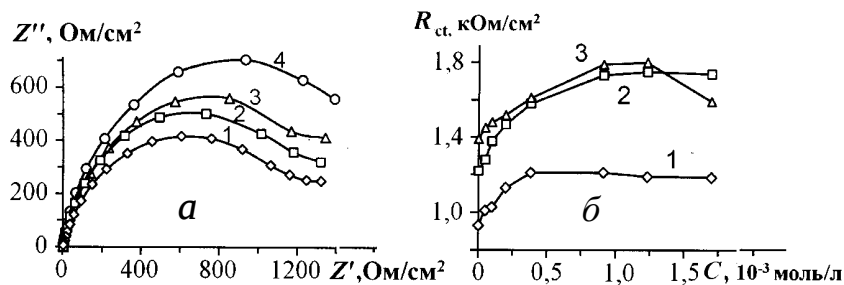


Рис. 5. Диаграммы Найквиста для цистеина на золотом электроде при потенциале -0.2 В: 1 — фон 0.1 М NaCl; 2 — 0.05 ; 3 — 0.20 ; 4 — $1.23 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а). Поляризационное сопротивление золотого электрода в зависимости от концентрации цистеина при различных потенциалах: 1 — 0 ; 2 — -0.4 ; 3 — -0.8 В (б).

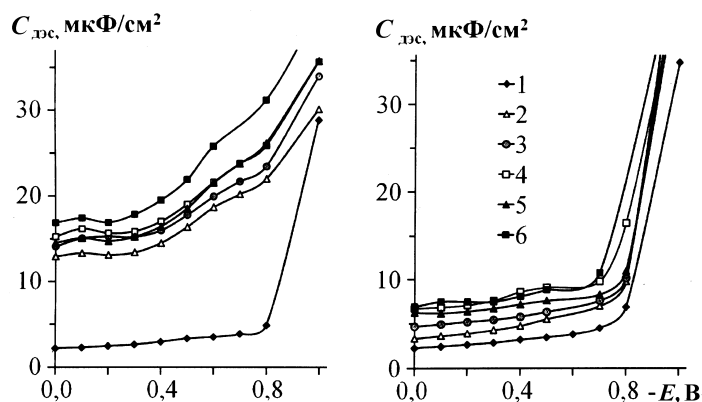


Рис. 6. Дифференциальная емкость золотого электрода в присутствии различных концентраций цистеина (а) и ацетилцистеина (б): 1 — фон 0.1 М NaCl; 2 — 0.05 ; 3 — 0.20 ; 4 — 0.38 ; 5 — 0.91 ; 6 — $1.73 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ли в процессе адсорбции цистеина Хагер и Брло [16]. Возрастание емкости ДЭС с увеличением концентрации наблюдается и для ацетилцистеина (рис. 6, б).

Рост значений емкости ДЭС в присутствии цистеина и ацетилцистеина связан с наличием способной к специфической адсорбции якорной сульфгидрильной группы. Такой эффект, как было подчеркнуто выше, очевидно, обусловлен депротонированием сульфгидрильной группы (реакции (1), (4)) и адсорбцией цистеина в виде цвиттер-иона с последующим образованием аниона, и ацетилцистеина — в виде аниона.

Рассмотрим более подробно зависимость емкости ДЭС золотого электрода от концентрации цистеина и ацетилцистеина при различных потенциалах (рис. 7).

Цистеин вызывает достаточно резкое повышение емкости ДЭС уже при минимальной добавке ($0.05 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и дальнейшее увеличение его концентрации мало влияет на $C_{дэс}$, причем в области потенциалов 0.0 — -0.5 В кривые $C_{дэс}$ — с практически идентичны (рис. 7, а). Можно предположить, что благодаря способности тиольной группы цистеина к специфической адсорбции на золоте и сильным латеральным взаимодействиям между карбоксильной и аминогруппами, происходит формирование самоорганизованного адсорбционного слоя цистеина уже при малых его концентрациях в растворе.

Для ацетилцистеина в той же области потенциалов наблюдается плавное и менее значительное возрастание емкости ДЭС с концентрацией. Постоянное значение емкости достигается лишь при $0.38 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 7, б). Таким образом, насыщение адсорбционного слоя ацетилцистеина, несмотря на наличие в нем тиольной группы, завершается при гораздо более высоких концентрациях, чем для цистеина. Это обусловлено тем, что молекулы цистеина в растворе присутствуют в форме электро-нейтральных цвиттер-ионов, тогда как ацетилцистеина — в виде анионов, поскольку его карбоксильная группа, не скомпенсированная аминной, диссоциирована ($pK_a = 3.24$) и несет отрицательный заряд.

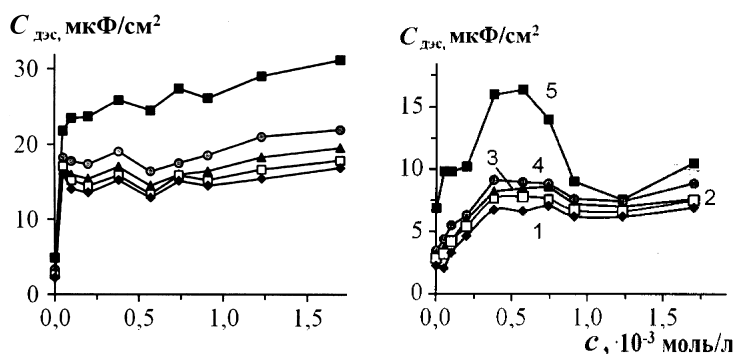


Рис. 7. Зависимость дифференциальной емкости золотого электрода от концентрации цистеина (а) и ацетилцистеина (б) при различных потенциалах, фон 0.1 М NaCl.

Максимальное повышение емкости ДЭС в области потенциалов 0 — -0,5 В составляет 12,7 для цистеина и 4,5 мкФ/см² для ацетилцистеина, что свидетельствует о значительно более плотной упаковке адсорбированных молекул цистеина. При $E = -0,8$ В для цистеина и ацетилцистеина наблюдается значительный рост емкости, связанный, очевидно, с определенным вкладом описанного выше фарадеевского процесса (рис. 1—3).

Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_a$) и латеральных взаимодействий ($-\Delta G_L$) цистеина и ацетилцистеина на золотом электроде при различных потенциалах (E)

Аминокислота	$-E$, В	$-\Delta G_a$	$-\Delta G_L$
		кДж/моль	
Цистеин	0	43,9	13,6
	0,4	42,6	11,7
	0,8	42,2	16,6
Ацетилцистеин	0	28,4	-1,4
	0,4	28,6	-0,2
	0,8	27,7	-7,8

Рассчитанные из полученных данных энергии адсорбции (таблица) показывают, что при всех исследованных потенциалах цистеин гораздо более прочно связывается с поверхностью электрода, чем ацетилцистеин, несмотря на то, что обе АК содержат якорную тиольную группу [17]. Вероятно, это вызвано электростатическим отталкиванием ацетилцистеина от золотого катода из-за отрицательно заряженной карбоксильной группы. Благодаря последней между адсорбированными молекулами ацетилцистеина преобладают силы электростатического отталкивания. Об этом свидетельствуют рассчитанные нами значения энергии латеральных взаимодействий боковых групп адсорбированных молекул $-\Delta G_L$ (таблица). Если в случае цистеина полученные значения этих энергий характеризуют сильное притяжение соседних молекул, то для ацетилцистеина значения $-\Delta G_L < 0$.

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружены различия в механизме формирования адсорбционного слоя для цистеина и ацетилцистеина, связанные с некомпенсированным отрицательным зарядом на карбоксильной группе ацетилцистеина, кото-

рый, с одной стороны, снижает энергию взаимодействия ацетилцистеина с подложкой по сравнению с цистеином, а с другой, вызывает преобладание сил отталкивания в латеральных взаимодействиях. Это и приводит к различию в последовательности их адсорбции и восстановления на поверхности золотого катода.

Обнаруженная специфика реакций переноса заряда и адсорбции цистеина и ацетилцистеина на золотом катоде может быть использована для расширения представлений об электрохимических процессах с участием таких аминокислот, протекающих на отрицательно заряженной стороне биомембран, а также для создания биосенсоров на их основе.

ВЫВОДЫ. Методом электрохимической импедансометрии установлено, что на золотом катоде наблюдается адсорбция цистеина и ацетилцистеина за счет якорной сульфгидрильной группы. Найдено, что при потенциалах -0,8 — -0,9 В наряду с адсорбцией происходит электрохимическое восстановление цистеина и ацетилцистеина, однако механизм этих процессов для обеих аминокислот различен. В случае цистеина первичным процессом является катодное восстановление сульфгидрильной группы с образованием аниона RS^- , адсорбция которого вызывает повышение емкости ДЭС. Для ацетилцистеина первичным процессом является специфическая адсорбция сульфгидрильной группы, сопровождаемая расщеплением S—H связи, с последующим восстановлением образовавшегося при этом расщеплении протона, а также протона карбоксильной группы.

Рассчитана энергия взаимодействия исследуемых АК с подложкой и энергия межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул. Показано, что энергия адсорбции цистеина значительно выше, чем у ацетилцистеина, отрицательный заряд на карбоксильной группе которого не только уменьшает величину энергии взаимодействия с катодом, но и обуславливает отрицательные значения энергии латеральных взаимодействий.

РЕЗЮМЕ. Електрохімічні процеси за участю цистеїну та ацетилцистеїну на золотому катоді досліджено методами імпедансометрії, диференціальної імпульсної та циклічної вольтамперометрії. Встановлено відмінності в механізмі електрохімічного відновлення

сульфгідрильної групи цистеїну та ацетилцистеїну. Показано, що для цистеїну первинним процесом є катодне відновлення S–H-зв'язку з утворенням і адсорбцією аніона RS[–], в той час як для ацетилцистеїну первинним процесом є специфічна адсорбція, яка супроводжується розщепленням S–H-зв'язку сульфгідрильної групи з подальшим відновленням утвореного при цьому розщепленні протона. Розраховані енергії взаємодії з поверхнею катода при адсорбції ацетилцистеїну мають більш низькі значення в порівнянні з цистеїном, а енергії латеральних взаємодій адсорбованих молекул цих амінокислот мають протилежні знаки. Виявлені особливості електрохімічної поведінки досліджуваних амінокислот пов'язані з наявністю незкомпенсованого негативного заряду на карбоксильній групі ацетилцистеїну.

SUMMARY. Electrochemical processes on the gold cathode involving cysteine and acetylcysteine were investigated by electrochemical impedance spectroscopy, differential pulse voltammetry, and cyclic voltammetry. The differences in the mechanism of electrochemical reduction of cysteine and acetylcysteine sulfhydryl groups are determined. Cathodic reduction of S–H bond with the formation and adsorption of RS[–] anion is shown to be the primary process for cysteine, while a specific adsorption is the primary process for acetylcysteine which accompanied by splitting of S–H bond of sulfhydryl group and reducing of formed proton. The calculated free adsorption energies characterizing interaction of acetylcysteine with the substrate have lower values in comparison with the energies obtained for cysteine. The energies of lateral interactions of the adsorbed molecules calculated for these amino acids have opposite signs. The discovered features of the electrochemical behavior of the studied amino acids are due to the presence of uncompensated negative charge on the carboxyl group of acetylcysteine.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Maatouk F., Barhoumi H., Maaref A., Jaffrezic-Re-nault N. // *Sens. & Transduc.* -2014. -**27**, Special Issue, May. -P. 39—46.
2. Silva M.M., Cavalcanti I.T., Barroso N.F. et al. // *J. Chem. Sci.* -2010. -**122**, № 6. -P. 911—917.
3. Dykman L., Khlebtsov N. // *Chem. Soc. Rev.* -2012. -**41**, № 6. -P. 2256—2282.
4. Hamza S., Bouchemi M., Slinane N., Azari Z. // *Mat. Sci. & Eng.* -2013. -**33**, № 1. -P. 537—542.
5. Marques J.T., de Almeida R.F.M., Viana A.S. // *Electrochim. Acta.* -2013. -**126**. -P.139—150.
6. Barus C., Gros P., Comtat M. et al. // *Electrochim. Acta.* -2007. -**52**. -P. 7978—7985.
7. Sahli R., Fave C., Raouafi N. et al. // *Langmuir.* -2013. -**29**, № 17. -P. 5360—5368.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* -М.: Химия, 2006.
9. Shaojun D., Jinghong L. // *Bioelectrochem. & Bioenerg.* -1997. -**42**. -P. 7—13.
10. Hager G., Brolo A.G. // *J. Electroanal. Chem.* -2003. -**550–551**. -P. 291—301.
11. Томилов А.П. *Электрохимия элементоорганических соединений (элементы IV, V и VI групп периодической системы).* -М.: Наука, 1986.
12. Шаповал Г.С., Кругляк О.С. // *Журн. общ. химии.* -2011. -**81**, вып. 7. -С. 1092—1099.
13. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., Громовая В.Ф.и др. // *Теорет. и эксперимент. химия.* -2004. -**40**, № 2. -С. 105—109.
14. Howie J.K., Houts J.J., Sawger D.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1977. -**99**, № 19. -P. 6323—6326.
15. Першина К.Д., Каздобін К.О. *Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів.* -Київ: Освіта України, 2012.
16. Brolo A.G., Germain P., Hager G. // *J. Phys. Chem. B.* -20023. -**106**. -P. 5982—5987.
17. Maksymovych P., Voznyy O., Dougherty D.B. et al. // *Prog. Surf. Sci.* -2010. -**85**, № 5–8. -P. 206—240.

Поступила 25.03.2015

УДК 544.526.5 : 544.526.2 : 661.715.4

О.А.Опанасенко, С.В.Рябов, С.І.Сінельников, С.В.Лаптії

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ,
МОДИФІКОВАНОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНИМИ ПОЛІМЕРАМИ**

Синтезовано зразки діоксиду титану (TiO_2), модифікованого β -циклодекстринвмісними полімерами. Отримані полімери досліджено методами УФ- та ІЧ-спектроскопії. Показано, що модифікація TiO_2 має значний позитивний вплив на процеси сорбції та фотодеградації метилоранжу. Модифікований фотокаталізатор є перспективним для очищення водних ресурсів від органічних забруднювачів.

ВСТУП. Однією з найбільших проблем сьогодення є постійне зростання кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах, а також загальне погіршення екологічного стану навколишнього середовища [1, 2].

У процесах очистки природних вод від забруднюючих речовин природного та техногенного походження, при органічному синтезі, дезінфекції та детоксикації води, видаленні газоподібних забруднюючих речовин із повітря дедалі ширше застосовується гетерогенний фотокаталіз на напівпровідникових матеріалах [3].

Наразі в очисних системах здебільшого встановлюють гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану (TiO_2). Ефективним методом збільшення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення TiO_2 на відповідний носій, що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора і, відповідно, полегшити доступ реагентів до його активних центрів [4, 5].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання системи, які містять TiO_2 та циклодекстрини [6], що дає змогу пришвидшити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 .

Циклодекстрини (ЦД) — циклічні олігосахариди, які завдяки своїй унікальній будові здатні утворювати комплекси типу господар—гість з багатьма органічними субстратами. Внутрішня порожнина молекули ЦД гідрофобна, і саме завдяки цьому відбувається утворення комплексів включення у водних розчинах з іншими молекулами різної природи [7]. Ця властивість ЦД

дозволяє очищувати воду від органічних забруднювачів.

У роботі [8] показано позитивний вплив добавок водорозчинних β -ЦД-похідних на фотодеградацію метилоранжу в присутності TiO_2 . Однак ці добавки мають певні вади, а саме нездатність до багаторазового застосування, а також труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очистки води. Одним із способів усунення цих проблем є щеплення полімерів на поверхню TiO_2 , на якій містяться ОН-групи, що можуть утворювати зв'язки з β -ЦД-вмісним полімером. Така модифікація забезпечує рівномірний розподіл полімерного покриття, що уможливило ефективне багаторазове використання фотокаталізатора.

Відомо, що зв'язки $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ є гідролітично нестійкими, однак, наприклад, зв'язки $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ досить стійкі до гідролізу [9]. Такі політитанорганосилоксани досліджувались як фотокаталізатори для фотодеградації метиленового блакитного [10]. Було встановлено [11], що на поверхню TiO_2 досить легко щепляться кремнійорганічні мономери в кількості $\sim 2\%$. У зв'язку з цим полімер прищеплювали двома способами: 1) щеплення ненасичених мономерів з реакційноздатними кремнійорганічними групами на поверхню TiO_2 з подальшою кополімеризацією останніх з ненасиченими похідними β -ЦД для утворення зшитих полімерів; 2) одержання похідних β -ЦД з реакційноздатними кремнійорганічними ненасиченими групами з подальшим утворенням зшитого полімеру на поверхні TiO_2 .

Найбільш поширеним та зручним методом для отримання ненасичених похідних β -ЦД є використання похідних малеїнової кислоти. Слід

зазначити, що такі сполуки (малеїнати β -ЦД) майже не гомополімеризуються, але утворюють кополімери з різними ненасиченими мономерами. Тому важливим етапом було здійснити підбір відповідних акрилатних мономерів, які кополімеризуються з малеїнатами β -ЦД.

Мета цієї роботи — синтез циклодекстрин-вмісних полімерів і, відповідно, модифікація TiO_2 полімерними сполуками на основі β -ЦД, вивчення фізико-хімічних властивостей зазначених об'єктів і дослідження їх ефективності у процесах фотодеградації метилоранжу у воді.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД), молекулярна маса (M) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); малеїновий ангідрид (МА), $M = 98$; триетиламін (ТЕА), $M = 101$; метилоранж (МО), $M = 327$; акриламід (АА), $M = 85$; етилендиметакрилат (ЕГДМА), $M = 198$; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), $M = 185$; гідроксietилметакрилат (ГЕМА), $M = 130$; метакрилова кислота (МАК), $M = 86$; метилен-біс-акриламід (МБАА), $M = 154$; амонію персульфат (АПС), $M = 228$; титан (IV) оксид модифікації анатаз, чистота $\geq 99\%$; триетоксисилілпропілїзоціанат (ТЕСПІ), $M = 247$; триметоксисилілпропілметакрилат (ТСПМ), $M = 248$ фірми Aldrich.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт (ІПС), ацетон (ч.д.а.), диметилформамід (ч.д.а.), висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) у діапазоні частот 190–800 нм. Використовуючи УФ-спектри, визначали концентрацію МО в розчині. Перебіг реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за допомогою прилада з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} .

Малеїнати β -ЦД. За основу синтезів β -ЦД похідних, що використовувались у даній роботі (β -ЦД-(Мал)₅), було взято методику, описану в літературі [9].

Кремнійорганічні похідні β -ЦД (триетоксисилілпропіл-уретани β -ЦД). Триетоксисилілпропіл-уретан β -ЦД 2:1 (ТЕСПУ- β -ЦД 2:1). 1 ммоль β -ЦД (1.135 г) розчинили в 7 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додали 2 ммоль (0.49 г) ТЕСПІ, перемішували 5

год при 80 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Відігнали основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висадили у 40 мл суміші ацетону з гексаном в об'ємному співвідношенні 1:1, висушили при 50 °С до сталої ваги. Вихід 70 %. ТЕСПУ- β -ЦД 4:1 та ТЕСПУ- β -ЦД 8:1 синтезували за аналогічною методикою.

Малеїнати триетоксисилілпропілуретанів β -ЦД (ТЕСПУ- β -ЦД-Мал). 1 ммоль ТЕСПУ- β -ЦД 1:2 (1.63 г) розчиняли в 10 мл ДМФА, при перемішуванні та охолодженні на водяній бані (20 °С) додавали 6 ммоль (0.588 г) МА, потім 6 ммоль триетиламіну (0.606 г) перемішували 2 год при 70 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт висаджували у 40 мл ацетону та промивали ацетоном декілька разів, висушували при 50 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

Полімери на основі кремнійорганічних похідних β -ЦД (полі-ТЕСПУ- β -ЦД). 1 ммоль ТЕСПУ- β -ЦД 2:1 (1.63 г) розчиняли в 15 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 4:1, додавали 0.1 г 0.1 N HCl, витримували при перемішуванні та температурі 70 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт у вигляді осаду відфільтровували та промивали декілька разів водою і висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

Полі-ТЕСПУ- β -ЦД 4:1 та полі-ТЕСПУ- β -ЦД 8:1 отримували за аналогічною методикою.

Для синтезу модифікованого TiO_2 спочатку створювали зв'язуюче органо-неорганічного шару на поверхні TiO_2 (апретували).

Апретування малеїнатом ТЕСПУ- β -ЦД-Мал. Наважку 3 г TiO_2 диспергували в 6 мл ІПС, додавали 0.03 г ТЕСПУ- β -ЦД-Мал, перемішували півгодини, а потім прибавили 1 мл 0.1 N HCl. Витримували при 80 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 90 %.

Апретування мономером ТСПМ. Наважку 1.5 г TiO_2 диспергували в 5 мл ІПС, додавали 0.015 г (або 0.03 г) ТСПМ, перемішували півгодини, а потім прибавляли 0.07 мл 0.1 N HCl. Витримували при температурі 40 °С протягом 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 50 °С до сталої ваги. Вихід 85 %.

Створення основного полімерного шару на по-

верхні TiO_2 . Наважку 0.1 ммоль (0.32 г) β -ЦД-(Мал)₅ розчиняли в 2 мл суміші ІПС з водою в об'ємному співвідношенні 1:1, додавали по 0.5 ммоль (0.18 г) ДЕАЕМ та 0.2 г ЕГДМА. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, додавали 0.02 г АПС, потім 1.01 г апретованого TiO_2 (згідно з наведеним вище), витримували при температурі 80 °С протягом 3 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Продукт промивали та центрифугували декілька разів, висушували при 70 °С до сталої ваги. Вихід 80 %.

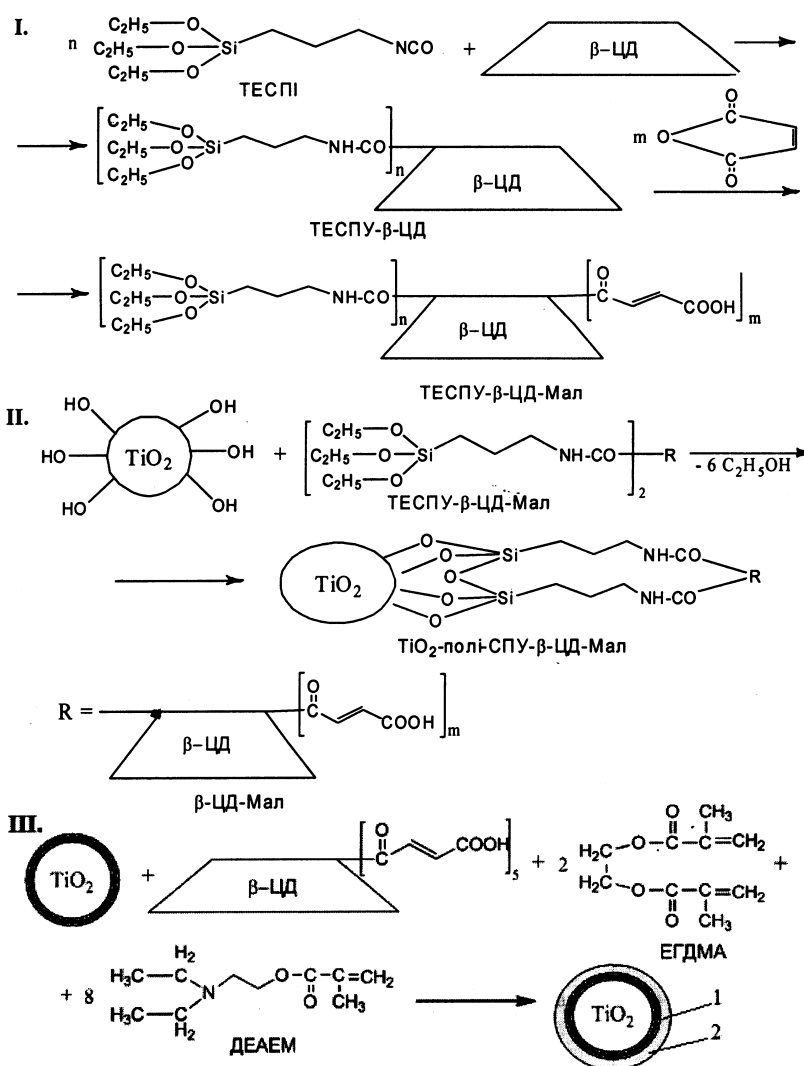
Усі інші зразки отримані аналогічно, вони відрізнялися між собою мольним співвідношенням компонентів. Синтез модифікованого TiO_2 відображено на схемах 1 і 2.

Методика проведення фотодеградації МО. Експеримент проводили у конічний колбі (25 мл), суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки, опромінюючи УФ-лампю потужністю 26 Вт з максимумом при довжині хвилі $\lambda = 365$ нм. Початкова концентрація МО — 30 ppm, концентрація модифікованого TiO_2 — 2.65 г/л. Тривалість УФ-опромінення становила від 10 до 220 хв. Оцінювали швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною відношення C/C_0 . Встановлено залежність C/C_0 від часу опромінення для фотодеградації МО на TiO_2 , яка описується рівнянням:

$$C/C_0 = 1.161 \cdot e^{-0.0186\tau},$$

де C_0 — вихідна концентрація МО; C — концентрація МО через певний проміжок часу; τ — тривалість УФ-опромінення, хв.

Сорбційні властивості зразків модифікованого TiO_2 перевіряли у водному середовищі за такою схемою. Брали вихідний розчин метилоранжу з концентрацією 0.012 %. У конічних колбах готували розчини, що склалися з 15 мл води та 5 мл вихідного розчину МО, потім додавали по 20 мг зразків фотокаталізаторів у кожену колбу. Витримували при перемішуванні протягом 1, 2

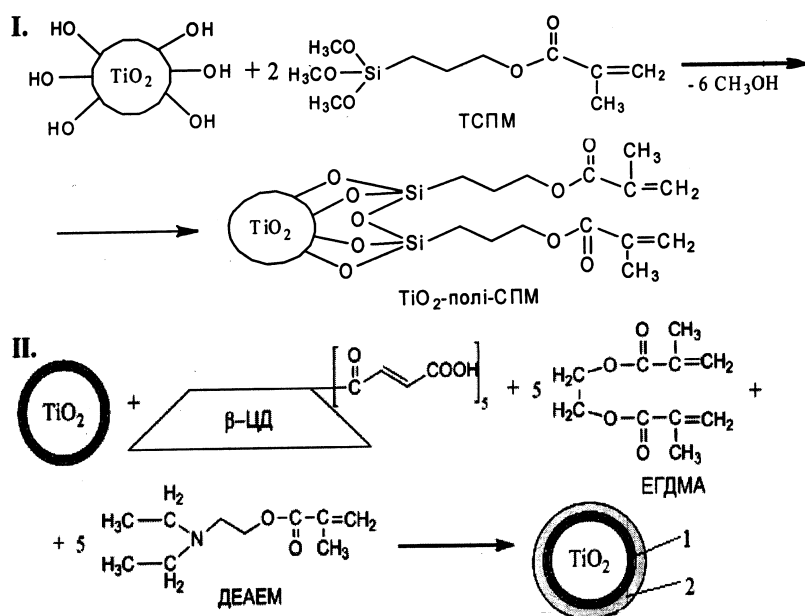


Синтез модифікованого TiO_2 (зразок М-1): 1 — зв'язуючий шар ТСПУ- β -ЦД-Мал; 2 — основний полімерний шар; $n = 2, 4, 8$; $m = 6$.

Схема 1.

год та доби, розчини центрифугували і визначали залишкову концентрацію МО методом УФ-спектроскопії на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При взаємодії ОН-груп β -циклодекстрину з кремнійвмісним ізоціанатом в ІЧ-спектрі β -ЦД з'являється ряд смуг поглинання, які однозначно пов'язані з появою уретанових груп — це смуги поглинання з ν 1537 (деформаційне коливання NH), 1732 (ν C=O), 1254 cm^{-1} (амід III). Крім цього, спостерігаються зміни в розподілі інтенсивності смуг в області 1000–1200 cm^{-1} , де лежить поглинання



Синтез модифікованого TiO_2 (зразок М-3): 1 — зв'язуючий шар полі-СПМ; 2 — основний полімерний шар.

Схема 2.

глюкозидного кільця і глюкозидного містка β -ЦД, за рахунок накладання поглинання групами $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ (ν $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 1078, 1103 cm^{-1}).

В області валентних (2800–3000 cm^{-1}) і деформацийних коливань CH_2 (1300–1450 cm^{-1}) β -ЦД також є зміни, оскільки накладається поглинання групами CH_3 , CH_2 кремнійвмісного фрагмента. Смуги поглинання з ν 774 і 956 cm^{-1} відносяться до коливань фрагменту $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$. Зростає інтенсивність усіх смуг поглинання, пов'язаних з уретановим кремнійвмісним фрагментом, якщо при синтезі взято співвідношення β -ЦД : NCO = 1:8. Водночас зменшується інтенсивність ν OH β -ЦД з ν = 3400 cm^{-1} , з'являється ν NH з частотою 3330 cm^{-1} .

Після зшивання у спектрі зникають смуги поглинання ν 2973, 2887 cm^{-1} (валентні коливання групи C_2H_5), зменшується інтенсивність смуги поглинання ν = 774 cm^{-1} , а 956 зсувається в область 909 cm^{-1} (ν $\text{Si}-\text{C}$). Спостерігається збільшення інтенсивності ν OH = 3400 cm^{-1} . Падає інтенсивність також ν 1078, 1103 cm^{-1} (ν $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) і зростає інтенсивність ν = 1036 (ν $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) та поглинання, характерне для кільця β -ЦД. Після зшивання ν C=O уретану зсувається в бік низьких частот від 1732 до 1707 cm^{-1} . Натомість δ NH зміщу-

ється в бік вищих частот від 1537 до 1542 cm^{-1} , що свідчить, імовірно, про зміцнення водневих зв'язків.

Після модифікації TiO_2 кремнійорганічними полімерами на ІЧ-спектрі з'являється плече в області 940 cm^{-1} , що характеризує зв'язки $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$. Смуги поглинання валентних коливань зв'язків $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ знаходяться в межах від 450 до 800 cm^{-1} . У спектрі модифікованого TiO_2 , на відміну від вихідного зразка, з'являються характерні смуги поглинання, притаманні як для груп β -ЦД (ν = 1044 cm^{-1} відноситься до коливань C–O-груп глюкозидного кільця β -ЦД), так і для мономерів, що входять до складу кополімеру: для ЕГДМА характерні смуги поглинання $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1730 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ = 1158, 1260 cm^{-1} ; ДЕАЕМ характеризують смуги поглинання $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1730 cm^{-1} , естерного

$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ = 1150, 1240 cm^{-1} (рис. 1). Наявність даних смуг у спектрі модифікованого TiO_2 підтверджує, що щеплення полімеру на його поверхню відбулося.

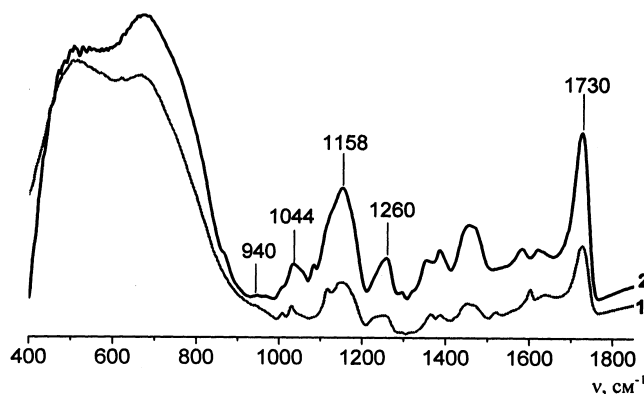


Рис. 1. ІЧ-спектри модифікованого TiO_2 : 1 — зразок М-2, 2 — М-3.

Для отриманих полімерів ТСПУ- β -ЦД було досліджено сорбційні властивості та вплив на фотодеградацію МО у присутності TiO_2 . Як видно з табл. 1, TiO_2 майже не сорбує МО — концентрація барвника практично не змінювалася, а найкращі значення сорбції одержані для зразків 1 та 2. Однак зразок 1 має кращі фотокаталітичні та сорбційні властивості, тому саме полімер на його основі використано при синтезі

Т а б л и ц я 1

Фізико-хімічні властивості полі-ТСПУ- β -ЦД

Зразок	β -ЦД:ТЕСПУ, моль	Сорбція, А		Фотодеградація, C/C_0	
		мг/г	%	30 хв	150 хв
1	1:2	0.9	30	0.72	0.07
2	1:4	0.9	30	0.79	0.07
3	1:8	0.2	6.6	0.87	0.1
TiO ₂	—	0.05	1.6	0.73	0.08

Т а б л и ц я 2

Склад зразків модифікованого TiO₂

Зразок	Зв'язуючий (апретний) шар		Основний полімерний шар
	Апрет, %	Вихідний компонент	
М-1	1	ТЕСПУ- β -ЦД-Мал	β -ЦД(Мал) ₅ : ДЕАЕМ : ЕДМА = 1:8:2
М-2	1	ТЕСПУ- β -ЦД-Мал	β -ЦД(Мал) ₅ : ДЕАЕМ : ЕДМА = 1:5:5
М-3	1	ТСПМ	—
М-4	2	ТСПМ	—

зв'язуючого шару між поверхнею TiO₂ та β -ЦД-вмісним полімером. Зв'язування з основним шаром полімеру проводили, обробляючи його малеїновим ангідридом, при цьому утворювалися ненасичені реакційноздатні групи.

Фотодеградацію МО досліджували на 4 зразках модифікованого TiO₂ оптимального складу (за співвідношенням попередньо підібраних компонентів) (табл. 2). Швидкість фотодеградації МО у присутності описаних вище зразків порівнювали зі швидкістю перебігу цього процесу з використанням немодифікованого TiO₂. Без фотокаталізаторів повне знебарвлення барвника відбувалося через 4 год. На наступному етапі було здійснено перевірку ефективності впливу модифікованого TiO₂ на фотодеструкцію МО (рис. 2).

Отримані результати досліджень свідчать про те, що модифікація TiO₂ має значний позитивний вплив на процес фотодеградації барвника. Слід відзначити, що зра-

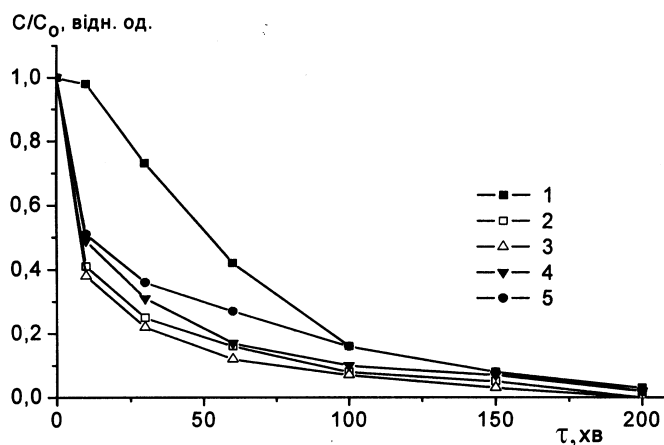
зки модифікованого TiO₂, які містять у складі зв'язуючого шару β -ЦД (М-1, М-2), є ефективнішими за інші. Як видно з рис. 2, збільшення вмісту зв'язуючого шару з 1 до 2 % негативно позначається на ефективності впливу модифікованого TiO₂ на перебіг досліджуваного процесу.

Паралельно з фотодеградацією МО відбувається сорбція його поверхневим полімерним шаром модифікованого TiO₂. Визначено ефективність абсорбції (А) барвника за описаною вище методикою. Як видно з табл. 3, вихідний TiO₂ майже не сорбує МО — концентрація барвника майже не змінювалася протягом доби. Однак сорбційна здатність зразків модифікованого TiO₂ на порядок більша. Отримані результати досліджень свідчать про те, що для зразків модифікованого TiO₂, які містять у складі зв'язуючого шару β -ЦД (М-1, М-2), характерна майже удвічі більша сорбційна здатність. Збільшення вмісту зв'язуючого шару з 1 до 2 % (зразки М-

Т а б л и ц я 3

Сорбційні властивості модифікованого TiO₂

Зразок	Адсорбція, %		
	60 хв	120 хв	Доба
М-1	23	30	68
М-2	26	36	70
М-3	7	15	30
М-4	17	26	30
TiO ₂	1	1.6	1.6

Рис. 2. Вплив модифікованого TiO₂ на фотодеградацію МО (склад зразків наведено в табл. 2).

3, М-4) не впливає на ефективність сорбції зразками МО за добу, але швидкість сорбції зростає теж удвічі.

При проведенні експериментів помічено, що під час седиментації модифікованого TiO_2 після сорбції барвника не відбувається розділення його на шари, тобто отримано рівномірно забарвлений осад. Це в свою чергу є додатковим підтвердженням прищеплення полімеру на поверхню TiO_2 .

ВИСНОВКИ. Отже, отримано зразки діоксиду титану, модифіковані β -циклодекстринними полімерами, які показали позитивний вплив на швидкість фотодеградації метилоранжу. Встановлено, що зразки модифікованого TiO_2 , що містять у складі зв'язуючого шару β -ЦД (М-1, М-2), є ефективнішими за інші (М-3, М-4) для процесу сорбції та фотодеструкції барвника.

Збільшення вмісту зв'язуючого шару від 1 до 2 % у зразках М-3, М-4 негативно позначається на ефективності перебігу фотодеструкції барвника, однак не впливає на ефективність сорбції його даними зразками.

Слід зазначити, що отриманий модифікований фотокаталізатор має перспективи використання в очищенні водних ресурсів не тільки для деградації метилоранжу, а й для знешкодження інших барвників та забруднювачів довкілля.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані образцы диоксида титана (TiO_2), модифицированного β -циклодекстринсодержащими полимерами. Полученные полимеры исследованы методами УФ- и ИК-спектроскопии. Показано, что модификация TiO_2 имеет значительное положительное влияние на процессы сорбции и фотодегградации метилоранжа. Модифицированный фо-

токатализатор перспективен для очистки водных ресурсов от органических загрязнителей.

SUMMARY. The samples of titanium dioxide (TiO_2) modified by β -cyclodextrin-containing polymers were synthesized. The obtained polymers were studied by UV- and IR-spectroscopy. The research results indicate that the TiO_2 modification has a significant positive impact on the methyl orange photodegradation. It was established that the modified TiO_2 samples containing β -cyclodextrin in binder layer are more effective than the other for the dye sorption and photodestruction. It should be noted that the obtained modified photocatalyst is promising for its using in the water treatment process from organic pollutants.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gogate P.R., Pandit A.B. // J. Adv. Environ. Res. -2004. -**8**. -P. 501—551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, pt 63, 2006.
3. Gaya U.I., Abdullah A.H. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. -2008. -**9**. -P. 1—12.
4. Федотова М.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.
5. Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al. // J. Chemosphere. -2007. -№ 67. -P. 762—769.
6. Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al. // J. Hazard. Materials. -2006. -№ 133. -P. 85—91.
7. Li S., Perdy W.C. // Chem. Rev. -1992. -**92**. -P. 1457—1470.
8. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельников С.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. -2013. -**36**, № 1. -С. 130—135.
9. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.
10. Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 5—6. -С. 53—57.
11. Головань С.В., Матюшов В.Ф., Климчук Д.А. // Там же.-2010. -**76**, № 9. -С. 72—74.

УДК 547:667.289

Л.Ф.Косянчук, М.С.Стратилат, Н.В.Козак, Т.Т.Годосийчук

ВЛИЯНИЕ ДИИЗОЦИАНАТНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНАЛЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние красителей феноленового класса на подвижность макроцепей сшитых полиуретанов на основе олигооксипропиленгликоля с молекулярной массой 1000 и двух разных диизоцианатов — алифатического (гексаметилендиизоцианат) и ароматического (толуилендиизоцианат). Установлено, что при введении красителей в полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата происходит возрастание подвижности макроцепей и увеличение проницаемости полимера для зонда, а в полиуретане на основе толуилендиизоцианата введение красителей сопровождается подавлением подвижности макроцепей и, в основном, снижением проницаемости полимера для зонда. Это может быть связано с π - π -взаимодействием конденсированных колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты.

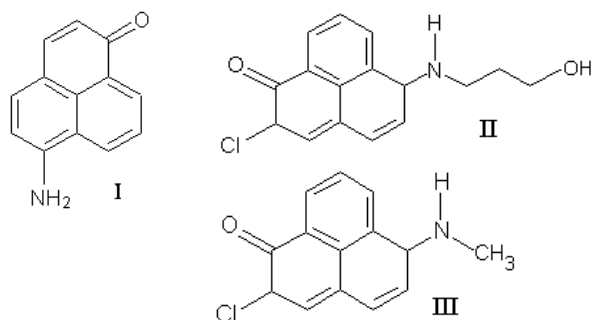
ВВЕДЕНИЕ. Одними из наиболее эффективных полимеров для их использования в качестве матриц в активных элементах лазеров на красителях являются полиуретаны благодаря увеличению фотостойкости введенных в них красителей и большего ресурса работы таких элементов [1—5]. С другой стороны, весьма важным представляется влияние красителей на процесс формирования, стабильность и свойства полимерных матриц. К настоящему времени достаточно детально изучено влияние различных красителей на формирование полиметилметакрилата (ПММА) и его производных [6—9]. Ранее нами [10, 11] подробно исследовано влияние красителей феноленового класса, молекулы которых содержат разные функциональные группы, на формирование полиуретанов разной природы и показано, что определяется оно как природой гибкого и жесткого блоков ПУ, так и геометрическим строением красителя, создающим стерические затруднения, а также способностью последних к химическому и/или межмолекулярному нековалентному взаимодействию. Помимо этого, изучение влияния природы олигоэфирного блока полиуретанов, содержащих эти же красители, на вращательную динамику нитроксильных парамагнитных зондов показало, что, варьируя природу, длину и функциональность олигоэфирной компоненты в сшитых полиуретанах на основе алифатического диизоцианата, можно регулировать динамические характеристики матрицы [12].

Для получения более полной картины о поведении таких систем представляло интерес провести подобные исследования, изменяя природу изоцианатной компоненты полиуретана. Настоящая работа посвящена изучению вращательной динамики стабильного радикала тетраметилпиперидиноксила (ТЕМПО) в исходных полиуретанах и полиуретанах, содержащих феноленовые красители, при замене в них алифатической на ароматическую компоненту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были пленки ПУ, не содержащие и содержащие краситель в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, синтезированные из форполимеров, на основе олигооксипропиленгликоля ММ 1000 (ОПГ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или смеси 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата 65/35 (ТДИ), взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилолпропаном (ГМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора красителей в очищенном и обезвоженном метилхлориде, на стадии формирования полимера. После тщательного перемешивания реакционную смесь вакуумировали для удаления пузырей воздуха и растворителя. Образцы отверждали на стеклянных подложках при 60 °С в течение 10—16 ч.

В качестве красителей выбраны три красителя феноленового класса: 6-аминофеноленон (Ph-160) (I), 2-хлор-6(3гидроксипропиламино)фе-

наленон-1 (Ph-510) (II) и 2-хлор-(3-метиламино)-феналенон-1 (Ph-439) (III). Их чистота составляла более 99.5 %, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами.



Парамагнитный зонд (пмз) в исследуемые пленки массой 50 мг вводили диффузией из насыщенных паров ТЕМПО при 40 °С в течение 2 ч в герметичной емкости, содержащей 1 мг нитроксильного радикала. После этого образцы сутки выдерживали при 20 °С в закрытых ампулах. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЕ-1306 при 25 °С. В качестве калибровочных образцов применяли дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) ($g=2.0036$) и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO ($g=2.0015$) с аттестованной величиной расщепления компонент сверхтонкой структуры.

Подвижность ТЕМПО в полимерных матрицах с различными диизоцианатными составляющими оценивали по величине времени корреляции вращения парамагнитного зонда τ в области быстрых движений ($10^{-11}\text{с} < \tau < 10^{-9}\text{с}$), который определяли из параметров спектра по формуле [13]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{(+1)} / I_{(-1)}} - 1) \cdot 10^{-10} \text{с}, \quad (1)$$

где $H_{(+1)}$ — ширина компоненты в слабом поле в гауссах; $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ — интенсивности компонент спектра в слабом и сильном поле соответственно (рис. 1, а).

Количественной характеристикой влияния типа красителя на способность зонда к диффузии в полимерную матрицу служило относительное значение интегральной интенсивности спектра ЭПР нитроксильных радикалов, характеризующее количество парамагнитных центров в ПУ, по сравнению с исходной матрицей.

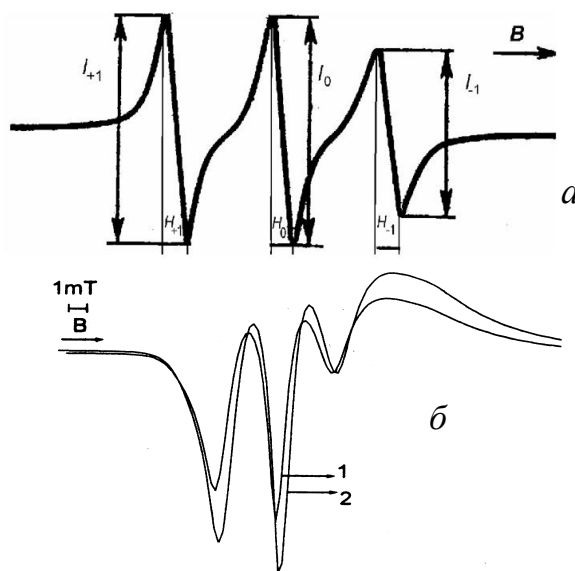


Рис. 1. Теоретический спектр ТЕМПО в области быстрых движений (а); спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-2 (б) на основе ОПГ1000, ТДИ, ТМП: в исходном (1) и в содержащем Ph-510 (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЭПР-спектры нитроксильных радикалов в ПУ, содержащих красители, и исходных ПУ подобны. Их ширина характерна для быстрой вращательной диффузии нитроксила в полимере. Согласно изучению температурной зависимости динамики ТЕМПО в различных ПУ несимметричная форма спектра, заметное увеличение интенсивности центральной компоненты и уширенные высокополевой и низкополевой компоненты спектров в ПУ являются результатом суперпозиции сигналов нитроксильных радикалов, находящихся в областях полимера с различной подвижностью [14]. На рис 1, б приведены типичные ЭПР-спектры ТЕМПО в исходном и содержащем краситель Ph-510 полиуретанах на основе ТДИ. Рассчитанные значения времени корреляции и относительной интегральной интенсивности спектров (I) сведены в таблицу, здесь же представлены и плотности (ρ) окрашенных и исходных полимеров.

Ранее [12] нами было показано, что ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ, ТМП (ПУ-1) характеризуется наименьшей заторможенностью вращательной диффузии нитроксильных радикалов по сравнению с другими ПУ, отличающимися природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока, что соответствует наи-

Параметры вращательной динамики нитроксильных радикалов в полиуретанах

Образец	ρ , г/см ³	I , отн.ед.	$\tau \cdot 10^{-9}$, с
ПУ-1 (ОПГ,ГМДИ,ТМП)	1.09	1.00	17
ПУ-1 + Ph-160	1.09	2.47	11
ПУ-1 + Ph-510	1.08	1.39	14
ПУ-1 + Ph-439	1.08	1.68	13
ПУ-2 (ОПГ,ТДИ,ТМП)	1.12	1.00	22
ПУ-2 + Ph-160	1.13	0.69	26
ПУ-2 + Ph-510	1.13	0.65	28
ПУ-1 + Ph-439	1.13	1.09	27

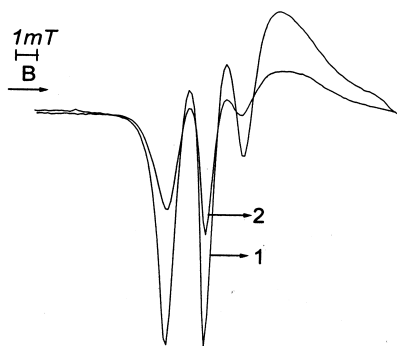


Рис. 2. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-1 на основе ОПГ 1000, ГМДИ, ТМП (1) и в ПУ-2 на основе ОПГ 1000, ТДИ, ТМП (2).

большей подвижности в нем макроцепей.

При анализе проницаемости полиуретанов для низкомолекулярных соединений количественной характеристикой влияния природы и/или строения изоцианатной компоненты на способность молекулы нитроксильного радикала к диффузии в полимер может служить относительная интегральная интенсивность (I) спектра ЭПР нитроксильных радикалов, которая пропорциональна количеству парамагнитных центров в образце.

Исходя из строения использованных алифатического $\text{OSN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ и ароматического $\text{OSN}-\text{Ph}(\text{CH}_3)-\text{NCO}$ диизоцианатов, можно ожидать для ПУ на основе ТДИ (ПУ-2) большей жесткости и плотности, чем для ПУ-1. С этим предположением согласуются рассчитанные значения времени корреляции τ , характеризующие заторможенность вращения зонда в ПУ (таблица). Они указывают на меньшую подвижность макроцепей для всех полиуретанов на основе ТДИ

по сравнению с любым из рассмотренных ПУ на основе ГМДИ. Кроме того, согласно полученным данным, способность к диффузии ТЕМПО в ПУ-1 в 2.14 раза выше, чем в ПУ-2 (рис. 2). Это свидетельствует о существенно более плотной упаковке макроцепей в полиуретане на основе ТДИ.

Введение красителей по-разному сказывается как на динамических характеристиках рассматриваемых ПУ-систем, так и на их проницаемости для диффузии нитроксильных радикалов. Для ПУ-1 при введении красителей наблюдается рост интегральной интенсивности спектра нитроксильных радикалов, тогда как в ПУ-2, содержащем фрагменты ТДИ, в присутствии красителей эта величина снижается. Иными словами, при введении красителей диффузия радикалов в ПУ-1 облегчается, а в ПУ-2 затруднена. Исключением является краситель Ph-439, введение которого сопровождается незначительным разрыхлением окрашенного полиуретана на основе ТДИ по сравнению с исходным (рис. 3).

Разрыхление матрицы ПУ-1 в присутствии красителей может быть обусловлено тем, что большие, объемные молекулы красителей препятствуют более плотной упаковке цепей. Наблюдающееся при этом увеличение подвижности полимерных цепей ПУ-1 можно связать с экранированием уретановых групп молекулами красителей и ослаблением водородного связывания гликолевой компоненты [12].

Снижение подвижности макроцепей в ПУ-2 в присутствии красителей, вероятно, связано с усилением π - π -взаимодействия конденсированных

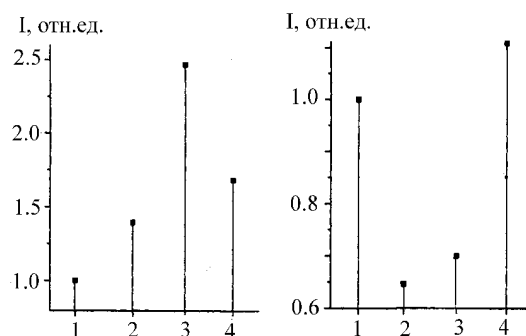


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности спектров нитроксильных радикалов в ПУ-1 на основе ОПГ 1000, ГМДИ, ТМП (а): в исходном (1) и в содержащем красители Ph-510 (2), Ph-160 (3), Ph-439 (4); в ПУ-2 на основе ОПГ 1000, ТДИ, ТМП (б): в исходном (1) и в содержащем Ph-510 (2), Ph-160 (3), Ph-439 (4).

колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты при параллельном расположении колец, что существенно стабилизирует молекулярную структуру [15], снижая ее подвижность. При этом химическое связывание с ПУ-2 красителей Ph-160 и Ph-510 приводит к уплотнению матрицы и снижению ее проницаемости для нитроксильных радикалов в отличие от химически несвязанного красителя Ph-439, в присутствии которого способность к диффузии зонда примерно такая же, как и у исходного ПУ-2 (таблица, рис. 3).

Следует отметить, что полученные данные по проницаемости допированного красителями и не допированного ПУ-2 для низкомолекулярных соединений согласуются с результатами, полученными при исследовании кинетики образования этих полиуретанов [11], в которых красители Ph-160 и Ph-510 замедляли реакцию, а в присутствии Ph-439 наблюдалась близость скоростей образования окрашенного и исходного ПУ-2.

Таким образом, в полиуретанах на основе алифатического (ГМДИ) и ароматического (ТДИ) диизоцианатов влияние красителей на динамические характеристики ПУ противоположно. Если их введение в ПУ-1 приводит к возрастанию подвижности макроцепей и увеличению проницаемости полимера для нитроксильных радикалов, то в ПУ-2 наблюдается подавление подвижности макроцепей и, в основном, снижение проницаемости для радикалов. Для ПУ-1 преобладает влияние стерических факторов — большое, объемное геометрическое строение молекул красителя. В ПУ-2 основным фактором является усиление π - π -взаимодействия конденсированных колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты, которое усиливается химическим связыванием реакционноспособных красителей с ПУ.

Полученные данные о подвижности макроцепей ПУ хорошо согласуются с таковыми по эластичности и, следовательно, лучевой прочности полиуретанов. Влияние этих параметров на фотофизические свойства введенных в ПУ красителей является предметом дальнейших исследований.

РЕЗЮМЕ. Методом ЕПР з використанням нітроксильного парамагнітного зонду досліджено вплив

барвників феноленового класу на рухливість макроланцюгів зшитих поліуретанів на основі олігооксіпропіленгліколю молекулярною масою 1000 і двох різних діізоціанатів аліфатичного (гексаметилендіізоціанат) та ароматичного (толуїлендіізоціанат). Встановлено, що при введенні барвників у поліуретан на основі гексаметилендіізоціанату відбувається зростання рухливості макроланцюга і збільшення проникності полімеру для зонду, а в поліуретані на основі толуїлендіізоціанату спостерігається зменшення рухливості макроланцюга і, в основному, зниження проникності для зонду. Це може бути пов'язано з посиленням π - π -взаємодії конденсованих кілець барвників з ароматичними кільцями діізоціанатної компоненти.

SUMMARY. The influence of phenalene dyes on the mobility of macrochains of crosslinked polyurethanes based on oligo(oxypropylenglycol) (MM1000) and various diisocyanates: aliphatic diisocyanate (hexamethylene diisocyanate) and aromatic (toluene diisocyanate) was studied using EPR method with nitroxyl paramagnetic probe. It was found that introduction of phenalene dyes into the polyurethane based on hexamethylene diisocyanate leads to increasing of mobility of macrochains as well as to increasing of the polymer permeability for probe. In polyurethane based on toluene diisocyanate macrochains mobility suppression is observed in the presence of phenalene dyes and in most cases the polymer permeability decreases. This may be due to π - π -interaction between dyes condensed rings and diisocyanate aromatic rings.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. // Радиопизика та електроніка. -2011. -**16**, № 2. -С. 55—62.
2. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квант. електроніка. -1982. -**9**, № 12. -С. 2455—2464.
3. Безродный В.И., Ищенко А.А. // Там же. -2000. -**30**, № 12. -С. 1043—1048.
4. Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Klishevich G.V. et al. // J. Polym. Res. -2013. -**20**, № 8. -Р. 1—8.
5. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Дорошенко А.О. // Квант. електроніка. -2009. -**39**, № 9. -С. 789—792.
6. Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1986. -№ 16. -С. 79—98.
7. Пузин Ю.И., Егоров А.Е. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 9. -С. 1461—1471.
8. Bojinov V.B., Konstantinova T.N. // Dye and Pigments. -1996. -**32**, № 3. -Р. 151—157.
9. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 4. -С. 124—128.
10. Косычук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосийчук Т.Т. // Там же. -2015. -**81**, № 1. -С. 56—61.

11. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосийчук Т.Т.* // Полимер. журн. -2015. -**37**, № 2. -С. 121—126.
12. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосийчук Т.Т.* // Там же. -2015. -**37**, № 3. -С. 246—253.
13. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
14. *Kozak N., Lobko Eu.* Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. Polymer Topology — Structure and Properties Relationship in Polyurethanes / Eds. F.Zafar and E.Sharmin. -Croatia: InTech, 2012. -Ch. 4. -P. 51—78.
15. *Luo R., Gilson H. S.R, Potter M.J., Gilson M.K.* // Biophys. J. -2001. -**80**. -P. 140—148.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 07.04.2015