

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 81
сентябрь
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

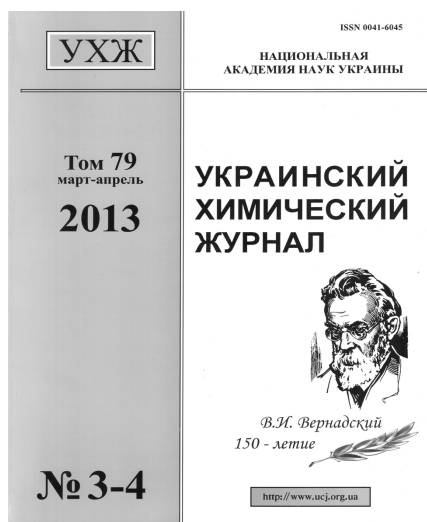
Зміст

НАЙСТАРШОМУ ХІМІЧНОМУ ВИДАННЮ КРАЇНИ УХЖ — 90 РОКІВ	3
Неорганічна та фізична хімія	
ВОЛКОВ С.В., СУББОПІН В.В., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С. Синтез і будова чотириядерного кластерного селеносульфідобромиду ренію $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$	7
ТРУНОВА О.К., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ІВАХА Н.Б., РОГОВЦОВ О.О., САВЧЕНКО І.О. Мономерні та полімерні комплекси ербію (III) з β -дикарбонільними лігандами	12
ДЕНИСЕНКО І.М., ОРАНСЬКИЙ Д.О., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А. Перший приклад паладієвого каталізу в між-промотуючих реакціях перфторалкілювання гетарилгалогенідів	19
КОЛОМЕЄЦЬ Є.О., БЕЛЯКОВ В.М., ПАЛЬЧИК О.В., АНДРУСШІНА І.М. Сорбція аніонів миш'яку (V) композиційними органо-неорганічними матеріалами на основі аніоніту Dowex SBR-P, що містять оксиди цирконію (IV) і заліза (III)	25
МІШКОВА С.Б., НОВІКОВА Н.С., КОНДРАТЬЄВА Р.В., ДОГА П.Г., НЕДОСТУП В.І. Люмінесценція комплексних сполук іонів Tb^{3+} з дієфірами аліфатичних дикарбонових кислот	30
МАРІВНКО О.Е. Синтез, будова та властивості онієвих біс(ксиларато)германатів	36
Електрохімія	
МІЛОВАНОВА О.І., МАЛЬОВАНІЙ С.М., ПАНОВ Е.В., ГЛУЩАК Т.С. Властивості нестаціонарної електропровідності плівок SnO_2 при адсорбції газів-відновників	41
ГУСЕЙНОВ Р.М., МАХМУДОВ Х.М., РАДЖАБОВ Р.А., БАХМУДКАДІЄВА З.Н., ЗАЙНУТДІНОВА З.А. Граничний блокований електрод—твердий електроліт у хроноамперо- і хронопотенціометричному режимі зарядження	46
Хімія високомолекулярних сполук	
КАРАБАНОВА Л.В., ГОМЗА Ю.П., БОНДАРУК О.М., НЕСІН С.Д., ВОРОНІН Є.П., НОСАЧ Л.В. Наноконструкти на основі поліуретан-полі(2-гідроксиетил-метакрилат)ної матриці та наноповнювача денситу: термодинаміка взаємодій та особливості мікроструктури	52
АЛЕКСЄЄВА Т.Т., ЯРОВА Н.В., ГОРБАТЕНКО О.М. Вплив титанвмісного кополімеру на термічні і оптичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток	60
Інформація. Хроніка	
Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво	67

Содержание

СТАРЕЙШЕМУ ХИМИЧЕСКОМУ ИЗДАНИЮ СТРАНЫ СССР — 90 лет	3
Неорганическая и физическая химия	
ВОЛКОВ С.В., СУББОТИН В.В., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО С.В., ЗАХАРОВА И.П., ГРАДЬПЕВСКИЙ Р.Е. Синтез и строение четырехъядерного кластерного оксисульфидбромид рения $Re_4Se_4S_4Br_{16}$	7
ТРУНОВА Е.К., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ИВАХА Н.Б., РОГОВЕЦ А.А., СЕРГЕНКО И.А. Мономерные и полимерные комплексы эрбия(III) с β -дикарбонильными лигандами	12
ДЕНИСЕНКО И.Н., ОРАНСКИЙ Д.А., ВАРЗАЦКИЙ О.А. Первый пример ламинарного катализа в медь-промотируемых реакциях перфторалкилирования гетероциклических соединений	19
КОЛОМИЕЦ Е.А., БЕЛЯКОВ В.Н., ПАЛЬЧИК А.В., АНДРУСИВИНА И.Н. Сорбция анионов мышьяка (V) композиционными органо-неорганическими материалами на основе анионита Dowex SBR-P, содержащими оксиды циркония (IV) и железа (III)	25
МЕШКОВА С.Б., НОВИКОВА Н.С., КОНДРАТЬЕВА Р.В., ДОГА П.Г., НЕДОСТУП В.И. Люминесценция комплексных соединений ионов Tb^{3+} с диэфирами алифатических дикарбоновых кислот	30
МАРЦИНКО Е.Э. Синтез, строение и свойства ониевого бис(ксиларато)германатов	36
Электрохимия	
МИЛОВАНОВА О.И., МАЛЕВАННЫЙ С.М., ПАНОВ Э.В., ГЛУЩАК Т.С. Свойства нестационарной электропроводности пленок SnO_2 при адсорбции газов-восстановителей	41
ГУСЕЙНОВ Р.М., МАХМУДОВ Х.М., РАДЖАБОВ Р.А., БАХМУДКАДИЕВА З.Н., ЗАЙНУТДИНОВА З.А. Граница блокированный электрод—твердый электролит в хроноамперо- и хронопотенциометрическом режиме заряжения	46
Химия высокомолекулярных соединений	
КАРАБАНОВА Л.В., ГОМЗА Ю.П., БОНДАРУК О.Н., НЕСИН С.Д., ВОРОНИН Е.Ф., НОСАЧ Л.В. Наноккомпозиты на основе полиуретан-поли(2-гидроксиэтилметакрилат)ной матрицы и нанонаполнителя денсита: термодинамика взаимодействий и особенности микроструктуры	52
АЛЕКСЕЕВА Т.Т., ЯРОВАЯ Н.В., ГОРБАТЕНКО А.Н. Влияние титансодержащего сополимера на термические и оптические свойства органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток	60
Информация. Хроника	
Современные проблемы электрохимии: образование, наука, производство	67

НАЙСТАРІШОМУ ХІМІЧНОМУ ВИДАННЮ КРАЇНИ УХЖ — 90 РОКІВ



Дев'яносто років тому, в 1925 році, у Харкові за ініціативою і при підтримці Всеукраїнського суспільства друзів хімічної оборони і хімічної промисловості вперше в історії країни був створений і почав виходити друком "Український хімічний журнал".

Історично так склалося, що "Український хімічний журнал" став *одним з перших хімічних видань в СРСР*, що відображає досягнення вчених-хіміків практично в усіх галузях сучасної хімії і почасти технології, завжди доступний не тільки маститим вченим, але й початківцям — аспірантам і здобувачам. На його публікаціях виросло не одне покоління визначних учених-хіміків, якими пишається наука України і світу.

Упродовж 90-річної історії на сторінках журналу побачили світ праці видатних хіміків — членів Академії наук України Л.В.Писаржевського, В.О.Плотнікова, А.В.Думанського, В.О.Ізбекова, О.І.Бродського, Ю.К.Делімарського, В.А.Ройтера, А.І.Кіпріянова, О.Є.Шилова, О.В.Кірсанова, А.К.Бабка, О.В.Городиського, Ф.С.Бабічева та багатьох інших.

За час видання з 1925 по 1938 рік вийшло 13 томів "Українського хімічного журналу" і складався він з двох розділів — наукового і науково-технічного. Черговий, XIV том, було випущено після десятирічної перерви — його видання при-

пинялося під час Великої Вітчизняної війни, і з 1939 по 1947 рік він не виходив.

До складу першої редколегії входили визначні вчені, академіки АН УРСР Л.В.Писаржевський, Є.І.Орлов, В.О.Плотніков, члени-кореспонденти АН УРСР, СРСР І.І.Стрелков, П.І.Петренко-Критченко, професор Г.Ю.Тимофєєв.

Відповідальним редактором журналу з 1925 по 1929 рік був професор, пізніше член-кореспондент АН УРСР і АН СРСР, спеціаліст у галузі органічної хімії К.А.Красуський (1867—1937), фундатор Фармацевтичного інституту в Харкові (згодом — Державний науковий центр лікарських засобів Міністерства охорони здоров'я і НАН України).

К.А.Красуський — учень О.Є.Фаворського — у 1891 році закінчив Петербургський університет. Займав посади професора Варшавського університету, завідувача кафедри органічної хімії та технології органічних речовин Київського політехнічного інституту, професора хімічного відділення фізико-математичного факультету Університету Св. Володимира, з 1916 по 1929 рік — професор Харківського університету. Досліджував взаємодію органічних оксидів з амінами та амоніаком. Встановив важливі залежності порядку приєднання аміаку та амінів до α -оксидів від структури останніх. Сформулював "правила Красуського", відомі всім хімікам-органікам. Висунув гіпотезу про проміжне утворення α -оксидів у реакціях отримання альдегідів і кетонів з гліколів і підтвердив її експериментально (1902 р.).



З 1929 по 1938 рік відповідальним редактором журналу був професор М.О.Валяшко (1871—1955). Він пройшов надзвичайно складний шлях від аптекарського учня до визнаного у світі науковця, хіміка-фармацевта, помітного суспільного та освітянського діяча. Займався вивченням хімії лікарських речовин та дослідженням їх будови, хімічних властивостей ряду органічних сполук, зразків ефірних олій з рослин України.



Працював над подальшим розвитком ідей О.М.Бутле-рова та В.В. Марковникова. Серед наукових досягнень слід відзначити встановлення закономірностей спектрів поглинання ароматичних та гетероциклічних сполук, висновки про будову молекул. Наукова школа, створена М.О. Валяшком, за систематичністю і обґрунтованістю досліджень УФ-спектрів органічних сполук є однією з найкращих у світі. За їх результатами опубліковано більш ніж 100 наукових праць. Багато робіт присвячено судовій медицині. В 1928–1930 роках був редактором "Великої медичної енциклопедії". Значний внесок М.О.Валяшка у вдосконалення системи фармацевтичної освіти та створення Харківського фармацевтичного інституту, першим ректором якого він став у 1921 році. За плідну діяльність у галузі розвитку хімічної науки він був удостоєний звання заслуженого діяча науки УРСР.

З 1948 року журнал почав видаватися Академією наук УРСР на базі Інституту загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) АН УРСР у Києві. Його було об'єднано з журналом "Записки Института химии АН УССР" (видавалися з 1934 року), від якого "Український хімічний журнал" успадкував кращі традиції. Із "Записок" до журналу перейшли працювати представники наукових шкіл академіків АН УРСР В.О.Плотнікова і А.В.Думанського: В.О.Ізбеков, Я.А.Фіалков, А.К.Бабко, Ю.К.Делімарський, Ф.Д.Овчаренко та інші.

З 1948 по 1953 рік головним редактором журналу був А.В.Думанський (1880—1967) — вчений зі світовим ім'ям, академік АН УРСР, член-кореспондент АН СРСР, один із засновників колоїдної хімії. За цей час до редколегії увійшли відомі вчені академіки АН УРСР О.І.Бродський, І.М.Францевич, А.І.Кіпріанов, Є.О.Шилов, член-кореспондент АН УРСР Є.С.Бурксер.

Після закінчення Київського політехнічного інституту А.В.Думанський організував у Києві першу в країні лабораторію колоїдної хімії. Ввів у колоїдну хімію фізичні методи дослід-



ження; запропонував застосовувати ультрацентрифугування для вимірювання величини колоїдних частинок. Праці Думанського щодо умов утворення та осадження колоїдних розчинів відзначені Великою Менделєєвською премією. У 1946—1960 роках керував Інститутом загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Заснував "Колоїдний журнал" (1935) і був його незмінним редактором.



У 1953—1958 рр. відповідальним редактором "Українського хімічного журналу" був відомий хімік-органік, академік АН УРСР Є.О.Шилов (1893—1970). Основну увагу в своїх дослідженнях він приділяв кардинальним питанням теорії перетворень органічних сполук. У 1947 р. Є.О.Шилов — фундатор наукової школи — створює лабораторію механізмів органічних реакцій. Він був одним із засновників вчення про механізми органічних реакцій і запропонував та обґрунтував низку фундаментальних положень про їх протікання. Його принцип донорно-акцепторної взаємодії відноситься до основних постулатів сучасного вчення про механізми органічних реакцій. Першим висловив ідею, що утворення циклічних перехідних станів полегшує перебіг хімічних реакцій.

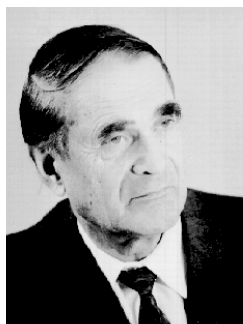
З 1958 по 1968 рік редколегію журналу очолював визначний вчений, фахівець у галузі аналітичної хімії та хімії комплексних сполук академік АН УРСР А.К.Бабко (1905—1968). Його вчителем був видатний аналітик свого часу М.О.Тананасєв, засновник Київської наукової школи аналітиків.



А.К.Бабко закінчив хімічний факультет Київського політехнічного інституту (1927). Тривалий час завідував відділом аналітичної хімії ІЗНХ АН УРСР (1941—1968) і водночас кафедрою аналітичної хімії Київського університету. Бабко з успіхом продовжив справу свого вчителя — досягнення Київської школи хіміків-аналітиків вийшли за межі України. Основний напрям наукових досліджень А.К.Бабка — хімія забар-

влених комплексних сполук і застосування їх у колориметрії. Його дослідження процесів комплексоутворення в розчинах стосуються не лише аналітичної, а й неорганічної і фізичної хімії. Розроблені ним методи аналізу комплексних сполук на основі вивчення оптичної густини розчинів та інших властивостей стали підвалиною нової галузі фізико-хімічного аналізу комплексних іонних сполук.

За часи головування А.К.Бабка до редколегії журналу увійшли академіки АН УРСР Ю.К.Делімарський та О.В.Кірсанов, результати своїх наукових досліджень на його сторінках друкують відомі вчені О.І.Бродський, П.П.Будніков, А.І.Кіпріанов, Я.А.Фіалков, А.В.Думанський, І.А.Шека, Ф.Д.Овчаренко та інші.



Упродовж багатьох років, з 1968 по 1988, головним редактором "Українського хімічного журналу" був академік АН УРСР Ю.К.Делімарський (1904—1990), засновник радянської школи фізичної хімії та електрохімії розплавлених солей. Головні дослідження Делімарського — в галузі хімії та

електрохімії розплавлених солей. Він розробив фізико-хімічні основи електролізу розплавів для одержання і рафінування багатьох металів. Відкрив явище електролітичного перенесення металів з катода на анод. У 1960—1973 роках був директором Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України. Нагороджений Золотою медаллю ім. Д.І.Менделєєва АН СРСР, заслужений діяч науки УРСР.

Склад редколегії в період з 1968 по 1976 рік значно розширився і поновився. Окрім вже працюючих О.І.Бродського, А.І.Кіпріанова і Є.О.Шилова, до редколегії вперше увійшли академіки АН УРСР Л.М.Литвиненко, Ф.Д.Овчаренко, А.Т.Пилипенко, К.Б.Яцимирський, члени-кореспонденти АН УРСР К.А.Корнев, О.Д.Куриленко, М.О.Лошкар'єв, І.А.Шека, професори Б.Ф.Марков, Д.М.Стражеско; у період з 1976 по 1982 рік у різний час — майбутні академіки АН УРСР Ф.С.Бабічев, С.В.Волков, О.В.Городиський, В.М.Єременко, В.П.Кухар, Ю.С.Ліпатов, В.Д.Походенко, В.В.Скопенко, члени-кореспонденти АН УРСР Ю.Г.Гололобов, Я.Б.Гороховатський, В.Д.

Присяжний, професори А.М.Голуб, Л.М.Ягупольський та інші.

У 1988 році редколегію журналу очолив учень Ю.К.Делімарського, академік АН УРСР О.В.Городиський (1930—1992). Основні наукові праці його присвячено електрохімічній кінетиці, хімії та електрохімії йонних розплавів і водних розчинів, електрохімічному захисту металів.



О.В.Городиський закінчив у 1951 році Київський політехнічний інститут. В ІЗНХ АН УРСР починав аспірантом, працював старшим науковим співробітником, завідувачим відділом, а з 1973 по 1992 рік — директором. Вивів ряд закономірностей електрохімічної кінетики, розробив теорію нестационарного стану електрохімічних систем, біфункціональні електродні системи, що дали змогу проводити електроліз вище напруги розчинника, а також ряд технологічних методів електрохімічного одержання багатьох неорганічних матеріалів. Тривалий час був головою наукової ради АН УРСР з проблеми "Кінетика електрохімічних процесів".

До редколегії в 1989 році вперше увійшли члени-кореспонденти АН УРСР О.Г.Зарубицький, А.Ф.Попов, В.В.Стрелко, у 1990 — академіки АН УРСР С.А.Андронаті, В.В.Гончарук, О.О.Чуйко, професори І.І.Ділунг, Є.В.Лебедев, Б.І.Набиwанець, Ю.Я.Фіалков, В.К.Яцимирський.



З 1993 року і до цього часу головним редактором "Українського хімічного журналу" є академік НАН України С.В.Волков (у редколегії з 1979 року) — "науковий онук" В.О.Плотнікова, члена першої редакційної колегії журналу і відповідального редактора "Записок Інститута хімії АН УССР". С.В.Волков — фундатор міжнародної наукової школи високотемпературної координаційної хімії, нових наукових напрямів в Україні — квантової хімії конденсованих середовищ і лазерохімії, автор унікальних методів високотемпературної спектроскопії. Коло сьогоденних наукових інтересів акаміка С.В.Волкова — цестворен-

ня нових напрямів з фізико-неорганічної хімії, гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії, розвиток grп-хімії та хімії метастабільного стану речовин.

З 1992 року С.В.Волков — директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАНУ, з 1998 — голова наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія", член Експертної ради Комітету з державних премій України у галузі науки і техніки, Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат багатьох іменних премій Академії наук України.

Сергій Васильович є автором понад 1200 наукових праць, результати яких збагатили світову енциклопедичну та довідкову літературу.

У 1993 році до редколегії вперше увійшли члени Академії наук України Л.М.Марковський, Ю.І.Тарасевич, а у 1998 році — А.Г.Білоус, Г.О.Ковтун, М.О.Лозинський, М.С.Слободяник, професори В.П.Антонович, Є.І.Гладишевський, Ф.І. Данилов, А.О.Омельчук, В.І.Пехньо, В.Г.Сиромятніков.

"Український хімічний журнал", як єдине в Україні широкопрофільне хімічне видання, публікує оригінальні оглядові статті з теоретичних і прикладних проблем сучасної хімії, охоплюючи багато її розділів, в першу чергу, неорганічну та фізичну хімію, електрохімію, аналітичну хімію, хімію органічних і високомолекулярних сполук. Ці основні й традиційні розділи журналу зберігаються з 1958 року, у той же час стала значною практика видання тематичних випусків, присвячених більш звуженій (ніж рубрикація УХЖ), але перспективній і злободенній проблематиці, що включає актуальні аспекти сучасної хімічної науки.

Кваліфіковану та оперативну роботу журналу забезпечує редколегія, до складу якої входять провідні вчені-хіміки України — академіки НАНУ С.В.Волков, А.Г.Білоус, С.А.Андронаті, В.В.Гончарук, М.Т.Картель, В.П.Кухар, Є.В.Лебедєв, А.Ф. Попов, члени-кореспонденти НАНУ В.М.Беляков, А.І.Вовк, В.І.Кальченко, В.М. Огенко, А.О. Омельчук, В.І.Пехньо, М.С.Слободяник, Ю.І.Тарасевич, В.В.Шевченко, доктори наук В.П.Антонович, Е.В.Панов, І.О.Фрицький, Ю.Г.Шермолевич.

У розділі "Колонка редколегії" надаються огляди-прогнози з розвитку різних галузей хімічного знання. В журналі висвітлюється оперативна інформація про міжнародні хімічні конференції, симпозіуми, які проводяться в Україні, що дозволяє оцінити рівень досліджень у наукових центрах країни — Києві, Харкові, Дніпропетровську, Донецьку, Одесі, Львові та інш. У журналі друкуються статті науковців з країн дальнього — Данії, Нідерландів, Польщі, США, Німеччини, Швейцарії, Франції, Чехії, Турції, Словачії — та ближнього зарубіжжя — Росії, Білорусі, Литви, Азербайджану, Молдови та інш.

Значна увага приділяється роботі з молодими вченими. Результатам їх досліджень присвячуються окремі випуски журналу, в яких друкуються статті по матеріалам конференцій, що стимулює творчість молодих.

І сьогодні, всупереч всім складностям нашого часу для науки, "Український хімічний журнал" залишається одним з головних наукових видань з фундаментальних і частково прикладних досліджень, з координації робіт в Україні в галузі фізико-неорганічної хімії, координаційних сполук, хімії твердого тіла, електрохімії, нанохімії, екології та інш.

УДК 546.719.23.22.14

С.В.Волков, В.В.Субботин, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО КЛАСТЕРНОГО
СЕЛЕНОСУЛЬФИДОБРОМИДА РЕНИЯ $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$

Рентгеноструктурным анализом по методу поликристалла исследована кристаллическая структура соединения ReSeSBr_4 , полученного при взаимодействии Re_2O_7 с раствором Se в S_2Br_2 при 200 °С. Структура селеносульфидобромид рения принадлежит к структурному типу ReTeSCl_4 : $Z=8$, пространственная группа $I-4-g^7$, параметры элементарной ячейки $a = 10.9763(5)$, $c = 13.2450(7)$ Å, факторы достоверности $R_I = 6.13$, $R_P = 2.41$, $R_{wp} = 3.21$ %. Как и изоструктурные аналоги общей формулы $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ ($\text{Chal} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), комплекс $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ — изолированный молекулярный четырехъядерный селеносульфидобромидный кластер $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, содержащий кубановый остов $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, образованный практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re-Re 2.651—2.726 Å, каждая треугольная грань которого симметрично координирована мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Br^- и нейтральным лигандом SeBr_2 . В соответствии с расчетами теории функционала плотности соединение является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.47 эВ, а эффективные заряды — на атомах $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Ключевые слова: селеносульфидобромид рения, четырехъядерный кластер, жидкие халькогенгалогенидные среды, полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ. Кластерные халькогенгалогенидные соединения рения представлены трех-, четырех- и шестиядерными комплексами [1–4]. Среди большого многообразия четырехъядерных кластерных соединений рения, в том числе и с металл-халькогенидным остовом $[\text{Re}_4\text{Chal}_4]$ ($\text{Chal} = \text{S, Se, Te}$) [5], на данный момент известны всего четыре халькогенгалогенидных комплекса общего состава $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ ($\text{Chal} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$). Первый четырехъядерный кластерный халькогенгалогенид рения — теллуробромид $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Br}_{16}$ — получен взаимодействием рения, теллура и брома в вакуумированной запаянной ампуле при температуре 550 °С [6]. Теллуросульфидохлорид $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{S}_4\text{Cl}_{16}$, теллуроселенохлорид $\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Se}_4\text{Cl}_{16}$ и теллурахлорид $\text{Re}_4\text{Te}_8\text{Cl}_{16}$ синтезированы при твердофазном взаимодействии соответственно пентахлорида рения с серой и теллуrom, с селеном и теллуrom и с самим теллуrom при температурах 350–400 °С также в вакуумированных запаянных ампулах [7]. Все четыре соединения изоструктурны и представляют собой изолированные молекулярные четырехъядерные кластерные комплексы стро-

ения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$. Основным структурным блоком комплексов является кубановое кластерное ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4]$, которое образуется практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re(IV)-Re(IV) 2.706–2.843 Å, все треугольные грани которого симметрично координированы мостиковыми $\mu_3\text{-Chal}$ -лигандами. Каждый атом рения дополнительно координирован двумя концевыми лигандами Hal^- и нейтральным лигандом ChalHal_2 .

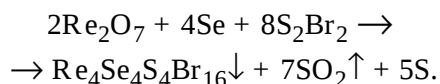
Жидкие галогениды халькогенов — благоприятные среды для синтеза халькогенгалогенидов металлов. В этих реакционных средах в зависимости от температуры и соотношения галоген/халькоген может “возникать” в качестве реагентов — строительных блоков для образующихся комплексов, широкий спектр потенциальных лигандов различной дентатности: ионы галогенидов Hal^- , халькогенидов $\mu\text{-Chal}^{2-}$ и $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, полихалькогенидов Chal_n^{2-} , халькогенгалогенидов ChalHal , молекулы дигалогенидов селена SeHal_2 . Возможно также сольватокмлексообразование с участием молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$. В отличие от твердофазного синтеза при температурах 350–550 °С

нам удалось сформировать четырехъядерное кластерное кубановое рений-халькогенидное ядро в жидкой халькогенгалогенидной среде при 200 °С.

Цель данной работы — синтез и исследование строения нового четырехъядерного кластерного селеносульфидобромид рения состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селеносульфидобромид рения синтезировали в Г-образном стеклянном реакторе взаимодействием 1 г оксида рения (VII) с 3.5 мл 10 %-го раствора селена в монобромиде серы. При незначительном нагревании (40–50 °С) происходит полное растворение Re_2O_7 в реакционной среде. Экзотермическая реакция сопровождается выделением SO_2 . Реакционную смесь нагревали в нижней части открытого, защищенного от влаги реактора при 80–90 °С в течение 120 ч для максимального удаления из нее газообразных продуктов реакции — SO_2 и HBr . Затем запаянный реактор нагревали еще 180 ч при 200 °С, периодически встряхивая реакционную смесь. По окончании синтеза полученный твердый продукт отделяли от жидкой фазы декантацией, сливая жидкий маточник в верхнюю часть реактора. Затем часть реактора, в которой была жидкость, замораживали в жидком азоте во избежание взрыва при его вскрытии. Образовавшийся твердый продукт — 1.7 г мелкокристаллического серовато-черного порошка — тщательно промывали CCl_4 и сушили в вакууме.

Элементный анализ соединения выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Elva X Light. Найдено, %: Re – 32.28, Se – 8.86, S – 9.09, Br – 49.77. ReSeSBr_8 . Вычислено, %: Re – 30.19, Se – 12.80, S – 5.20, Br – 51.81. Таким образом, в результате взаимодействия оксида рения (VII) с раствором селена в монобромиде серы при 200 °С с выходом 67 % получен селеносульфидобромид рения (IV) состава $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$:



Полностью очистить продукт реакции для получения однофазного образца не удалось: в соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа (растровый электронный микроскоп-анализатор РЭММА-102-02) дополни-

тельной фазой в образце является селен (рис. 1). Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца для рентгеноструктурного анализа получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение (CuK_α -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [8]. Определение сингонии, индентирование параметров элементарной ячейки проводили аналитическим методом по алгоритму Вернера, с помощью программы N-TREOR09 [9]. Кристаллическая структура уточнена по методу

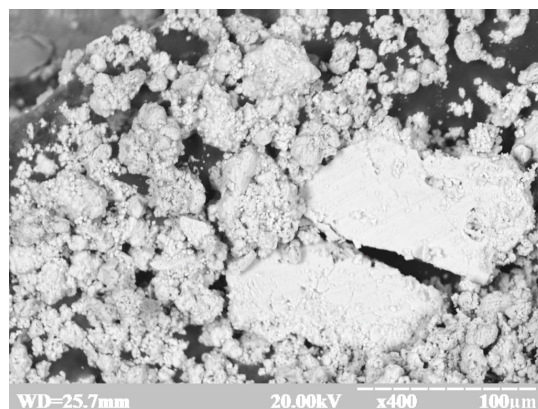


Рис. 1. Топография образца продукта реакции в режиме отраженных электронов. Светло-серая фаза — ReSeSBr_4 ; вкрапления темно-серой фазы — селен.

Т а б л и ц а 1

Координаты и изотропные параметры смещения атомов в структуре соединения ReSeSBr_4 *

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Re	0.0282(8)	0.1174(7)	0.4253(6)	0.5
Se	0.2039(17)	0.280(2)	0.3809(14)	1.0
S	0.465(6)	0.329(3)	0.099(4)	1.5
Br1	0.044(2)	0.1432(18)	0.2358(12)	1.0
Br2	0.1606(17)	0.4417(16)	0.0842(15)	1.0
Br3	0.2240(14)	0.120(2)	0.0206(13)	1.0
Br4	0.3776(19)	0.1793(14)	0.3196(14)	1.0

* $Z=8$, структурный тип ReTeSBr_4 , пространственная группа $I-4-g^7$, параметры элементарной ячейки $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7) \text{\AA}$.

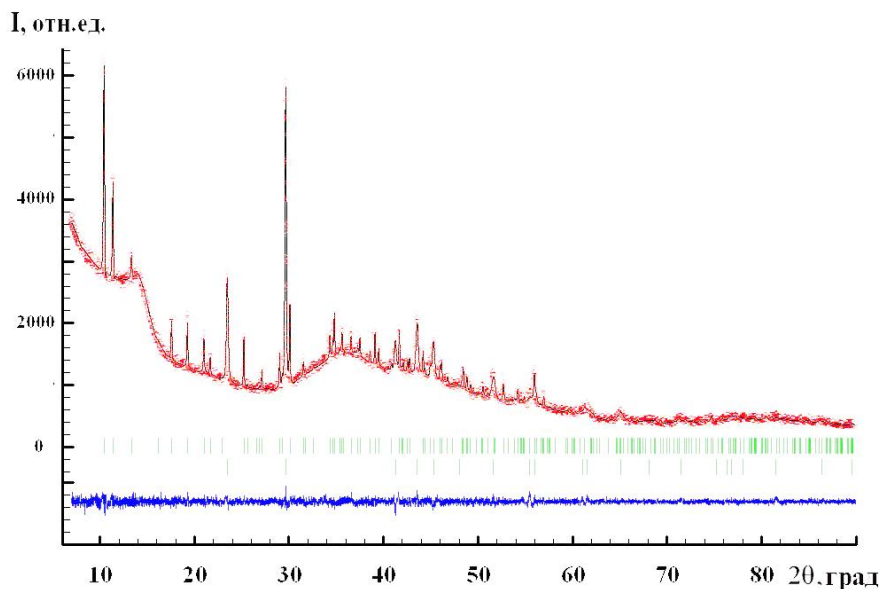


Рис. 2. Экспериментальный (точки), теоретический (линия) и разностный (внизу) рентгеновские профили, позиции углов брэгговских отражений для соединения ReSeSBr_4 (67.5 %) и селена (32.5 %) (верхний и нижний ряды вертикальных меток соответственно). Факторы достоверности: $R_I = 6.13$, $R_F = 4.75$, $R_p = 2.41$, $R_{wp} = 3.21$, $R_{exp} = 3.01$ %, $\chi^2 = 1.14$.

Ритвельда [10], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в общем изотропном приближении для параметров смещения атомов с использованием программы FullProf.2k (версия 5.40) [11, 12]. Для визуализации структуры применяли программу DIAMOND [13].

По результатам PCA (табл. 1, рис. 2), полученный нами комплекс изоструктурен четырем известным изолированным молекулярным четырехъядерным кластерным халькогенгалогенидам строения $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Chal})_4(\text{ChalHal}_2)_4\text{Hal}_8$ и может быть представлен как $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ (рис. 3). Его основным структурным блоком является кубановое кластерное ядро $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, образованное практически правильным тетраэдром Re_4 с одинарными связями Re-Re 2.651–2.726 Å, самыми короткими по сравнению с известными комплексами (табл. 2). Каждая треугольная грань тетраэдра Re_4 координирована мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ -лигандами при длине связей Re-S 2.31–2.39 Å, которые на 0.02 Å короче для одной связи и на 0.04 Å длиннее для двух связей по сравнению с соответствующими расстояниями в теллуросульфидохлоридном комплексе. Длины связей рений—концевой лиганд Br^- на 0.02–0.09 Å короче, чем аналогичные в

теллуробромидном комплексе. Естественным выглядит увеличение на ~ 0.25 Å длины координационной связи Re-Se в полученном нами селеносульфидобромиде рения по сравнению с ковалентной связью Re-Se в теллуроселенидохлоридном комплексе.

Квантово-химические расчеты электронной структуры на основе структурных экспериментальных данных осуществляли в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении полно-потенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) электронной плотности обменно-корреляционного функционала PBEsol [14], с использованием про-

граммного кода Elk [15]. Интегрирование зоны Бриллюэна в неприводимой части выполнено сеткой $7 \times 7 \times 7$ (88 k -точек), ограничение энергии для плоских волн составляло 213 эВ, критерий сходимости для общей энергии — 0.003 эВ.

В соответствии с расчетами плотности состояний (рис. 4) соединение ReSeSBr_4 является полупроводником. Уровень Ферми расположен ближе ко дну зоны проводимости, а ширина запрещенной зоны составляет 1.47 эВ, что соответствует длине фотона $\lambda = 844$ нм и серовато-чер-

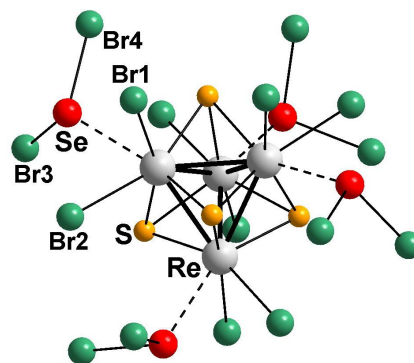


Рис. 3. Молекула $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$ с выделенным тетраэдром Re_4 .

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния в изоструктурных четырехъядерных кластерных халькогенгалогенидах рения

<i>d</i> , Å	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$	$\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$
Re–Re	2.651(11) (2x) 2.726(11)	2.706 (2x) 2.742	2.737 (2x) 2.785	2.783 (2x) 2.843	2.774 (2x) 2.831
Re– μ_3 -Chal	2.31(5)	2.332	2.433	2.600	2.585
	2.38(5)	2.346	2.437	2.602	2.592
	2.39(6)	2.349	2.449	2.613	2.605
Re–Chal	2.69(2)	2.725	2.724	2.709	2.738
Re–Hal	2.532(18)	2.427	2.443	2.474	2.625
	2.618(19)	2.443	2.450	2.479	2.640

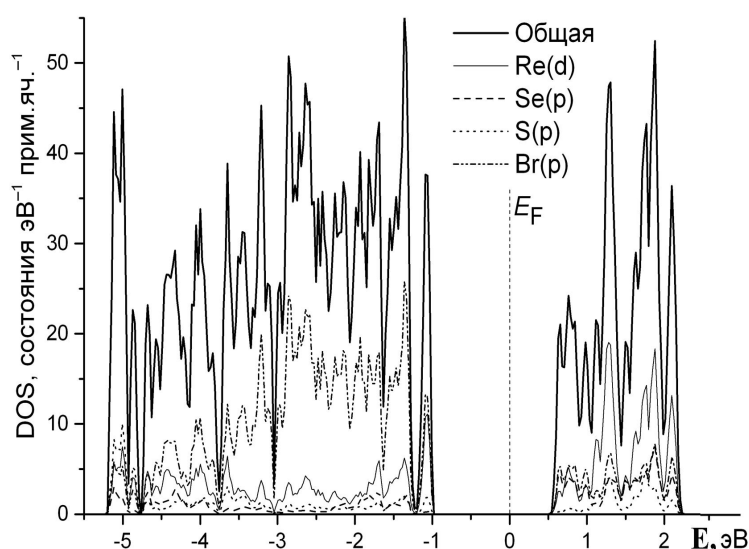


Рис. 4. Общая и орбитально-проектированная плотность состояний (DOS) в соединении ReSeSBr_4 для примитивной ячейки (28 атомов). Ноль шкалы энергии отвечает рассчитанному положению уровня Ферми (E_F).

ному цвету соединения. Для приведенного интервала энергий доминирующий вклад в общую плотность состояний в валентной зоне дают $4p$ -электроны брома, гибридные с $5d$ -электронами рения и $4p$ -электронами селена, а в области -5 эВ — $3p$ -электроны серы, гибридные с $5d$ -электронами рения, в то время как в зоне проводимости преобладающей является $5d$ -зона рения.

Первый этап рассмотрения химической связи в реальном пространстве проводили с помощью топологического анализа электронной пло-

тности в соответствии с квантовой теорией атомов в молекулах (QTAIM) [16], используя программу DGrid [17, 18]. Интегрирование электронной плотности по QTAIM-пространствам позволило получить заселенность электронов и соответствующие эффективные заряды на атомах: $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$, что хорошо согласуется с электроотрицательностью элементов. Характер связей металл–металл в $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ в целом подобен таковому в соединении $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ с кластером $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ [19]. В предположении нейтральности четырех лигандов SeBr_2 и ионной модели для $\text{Re}_4(\mu_3\text{S})_4\text{Br}_8$ можно считать, что четыре атома рения отдают 16 электронов на образование связей с лигандами S и Br, а оставшиеся 12 электронов в кластере Re_4 идут на образование одинарных связей Re–Re (по два электрона на шесть ребер тетраэдра).

РЕЗЮМЕ. Рентгеноструктурним аналізом по методу полікристалу досліджено кристалічну структуру сполуки ReSeSBr_4 , яка отримана взаємодією Re_2O_7 з розчином Se у S_2Br_2 при 200°C . Структура селеносульфідоброміду ренію належить до структурного типу ReTeSCl_4 : $Z=8$, просторова група $I-4g^7$, параметри елементарної комірки $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7)$ Å, фактори достовірності $R_I=6.13$, $R_p=2.41$, $R_{wp}=3.21$ %. Як і відомі ізоструктурні аналоги загальної формули $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal—S, Se, Te; Hal—Cl, Br), комплекс $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ є ізольованим молекулярним чотириядерним селеносульфідобромідним кластером $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, що містить кубановий

остов $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$, утворений практично правильним тетраедром Re_4 з одинарними зв'язками Re-Re 2.651–2.726 Å, де кожна трикутна грань симетрично координована містковими $\mu_3\text{-S}$ -лігандами. Кожний атом ренію додатково координований двома кінцевими лігандами Br^- і нейтральним лігандом SeBr_2 . У відповідності до розрахунків теорії функціоналу густини сполука є напівпровідником із шириною забороненої зони 1.47 eV, а ефективні заряди на атомах складають $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Ключові слова: селеносульфідобромід ренію, чотирядерний кластер, рідкі халькогенгалогенідні середовища, напівпровідник.

SUMMARY. The rhenium selenosulfidobromide ReSeSBr_4 was obtained by a reaction of Re_2O_7 with a solution of Se in S_2Br_2 at 200 °C. Its crystal structure, determined by X-ray powder diffraction, belongs to the ReTeSCl_4 structure type: $Z=8$, space group $I-4-g^7$, lattice parameters $a=10.9763(5)$, $c=13.2450(7)$ Å, reliability factors $R_I=6.13$, $R_p=2.41$, $R_{wp}=3.21$ %. As well as known isostructural analogs of the general formula $\text{Re}_4\text{Chal}_8\text{Hal}_{16}$ (Chal – S, Se, Te; Hal – Cl, Br), the $\text{Re}_4\text{Se}_4\text{S}_4\text{Br}_{16}$ complex is an isolated molecular tetranuclear cluster $\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SeBr}_2)_4\text{Br}_8$, which contains $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4]$ cubane-like core formed from a nearly regular Re_4 tetrahedron with single Re-Re bonds of 2.651–2.726 Å and with each triangular face capped symmetrically by a bridging $\mu_3\text{-S}$ -ligand. Each Re atom is further ligated by two terminal Br^- ligands and one terminal neutral SeBr_2 ligand. Density functional theory calculations show that the compound is a semiconductor with a band-gap of 1.47 eV, and the effective atomic charges are $\text{Re}^{+1.2}\text{Se}^{+0.5}\text{S}^{-0.3}(\text{Br}^{-0.35})_4$.

Keywords: selenosulfidobromide of rhenium, tetranuclear cluster, liquid chalcogen halide medium, semiconductor.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет
им. Ивана Франко

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимощенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1062–1066.
2. Beck J., Muller-Buschbaum K. // Z. anorg. allg. Chem. -1999. -**625**. -P. 1212–1216.
3. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. -1999. -**40**, № 6. -С. 1183–1201.
4. Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P. // Inorg. Chem. -1993. -**32**, № 13. -P. 2894–2900.
5. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 1–11.
6. Schulz Lang E., Abram U., Strahle J. // Z. anorg. allg. Chem. -1996. -**622**, № 2. -S. 251–253.
7. Mironov Yu.V., Albrecht-Schmitt T.E., Ibers J.A. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, № 5. -P. 944–946.
8. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt (Germany), 2010.
9. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 5. -P. 768–775.
10. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young. -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
11. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12–19.
12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Materials. Science. Forum. -2001. -**378–381**. -P. 118–123.
13. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.
14. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. -2008. -**100**, № 13. -P. 136406-1–136406-4.
15. The Elk FP-LAPW Code; <http://elk.sourceforge.net/>
16. Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. -Oxford: Clarendon Press, 1994.
17. Kohout M. DGrid, version 4.6 -Radebeul (Germany), 2011.
18. Baranov A. I. Direct space topological partitionings with DGrid and Elk. -CECAM Tutorial, Lausanne (Switzerland), 2011.
19. Perrin C., Chevrel R., Sergent M. // C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C. -1975. -**281**. -P. 23–25.

Поступила 19.06.2015

УДК 54-386:546.666+547.442

О.К.Трунова, О.С.Бережницька, Н.Б.Іваха, О.О.Роговцов, І.О.Савченко

МОНОМЕРНІ ТА ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ ЕРБІЮ (III) З β -ДИКАРБОНІЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ

Синтезовано нові координаційні сполуки Ер(III) з ненасиченими β -дикарбонільними лігандами. Проведено радикальну полімеризацію металокомплексів та дилатометричним методом вивчено її кінетику. Встановлено склад та будову мономерних та полімерних сполук за допомогою методів елементного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії, термогравіметрії. Показано, що в мономерних комплексах іон ербію (III) координує 3 молекули β -дикарбонільного ліганду, а координаційна сфера центрального атома доповнюється двома молекулами води. Розраховано параметри ковалентності зв'язку Ер–О. Методом динамічного розсіювання світла в розчині хлороформу визначено розподіл часток за радіусами та встановлено нанорозмірність утворених металокомплексів та їх полімерів. Методом електронної мікроскопії виявлено рівномірний розподіл металу в полімерній матриці.

Ключові слова: комплекси, ербій, β -дикетони, алілацетоацетат, металополімери, наночастинки.

ВСТУП. Координаційні сполуки лантанідів знаходять широке застосування як люмінесцентні прекурсори для органічних світловипромінювальних діодів, лазерних оптичних матеріалів, зсувних агентів в ЯМР-спектроскопії, оскільки вони забезпечують лінійне (монохромне) випромінювання [1, 2]. Лантаніди (Ln), які випромінюють в ІЧ-області спектру (Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb), є перспективними в області телекомунікації та у біомедицині [3, 4]. Серед іонів лантанідів Ер³⁺ має особливе значення для створення оптично-волоконних стеклок, оскільки демонструє сильне випромінювання в області з довжиною хвилі 1.5 мкм (0.8 еВ), охоплюючи таким чином спектроскопічне вікно, в якому стекла мають високу прозорість. Крім того, комплексні сполуки ербію використовуються в якості емісійних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях, аналітичних реагентів тощо [5–8].

Безпосереднє фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через слабку їх здатність поглинати світло завдяки власним переходам у середині 4f-оболонки. Проблема можна вирішити за допомогою передачі енергії збудження на іони лантанідів з органічних лігандів (так званих фотоантен) [9–11]. Ліганди при цьому повинні мати полідентатну природу та ненасичений характер для ефективної передачі енергії фотозбудження. Саме таким вимогам відповідають β -дикетони та β -кетоестери, які є одними

з найбільш відомих і добре вивчених типів лігандів, що утворюють комплекси з більшістю металів періодичної системи [12–14].

Проте на сьогоднішній день у літературі обмежені відомості про металокомплекси та металополімери лантанідів з β -дикарбонільними лігандами, які містять ненасичені α -замісники в хелатному кільці. У роботі [15] одержані з етанольних розчинів оксо-гідроксокомплекси ербію та ітербію з аліл-3-оксобутаноатом (алілацетоацетатом, alacac) складу $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Ln}_9\text{O}_2(\text{OH})_8(\text{alacac})_{16}]$. У [16] показано утворення в розчинах катіонних комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})^{2+}$ та $\text{Ln}(\text{alacac})_2^+$ (Ln = Pr, Nd, Ho, Er, Tm).

Синтез та дослідження трис-комплексів лантанідів (Nd, Pr, Er, Eu, Ho) з 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (метакроїлацетофеноном, mphpd) проведено авторами робіт [17–19]. Встановлено, що у мономерних комплексах іони лантанідів (III) координують три молекули β -дикетонатного ліганду, а координаційна сфера центрального іона доповнюється двома молекулами води.

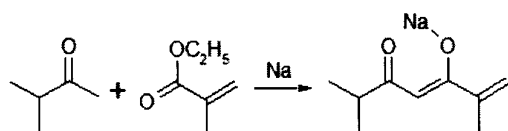
Оскільки ненасичені β -дикетонатні комплекси лантанідів характеризуються високою термостабільністю, монохромністю випромінювання і високою квантовою ефективністю, вони є потенційними мономерами для синтезу функціональних полімерів та матеріалів на їх основі. Лантанідвмісні полімерні матеріали дозволяють об'єднати унікальні властивості лантанідів (напри-

лад, люмінесценцію) з технологічністю (пластичність і оптична прозорість) і дешевизною полімерів. Інтерес до таких матеріалів обумовлений можливістю їх використання в OLED, в біології в якості люмінесцентних зондів, а також для отримання та стабілізації нанорозмірних частинок металів [5]. Однак необхідно враховувати, що при нанесенні плівок відбувається небажана агрегація або ж кристалізація [20, 21], тому розробка методик синтезу полімерних матеріалів, допованих лантанідвмісними комплексами, що мають люмінесценцію в ІЧ-області, на основі ациклічних β-дикетонів з ненасиченими замісниками є актуальним і своєчасним завданням.

Мета даної роботи — синтез, дослідження будови та процесів полімеризації координаційних сполук Er(III) на основі 2-метил-5-фенілпентен-1-діону-3,5; аліл-3-оксобутаноату та 2,6-диметил-гептен-1-діону-3,5 (dmhpd).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Структурні формули використаних нами β-дикарбонільних сполук наведено в табл. 1.

Синтез 2-метил-5-фенілпентен-1-діону-3,5 проведено за методикою [19]. 2,6-Диметил-гептен-1-діон-3,5 синтезовано з 2-метилбутанону-2 та етилового естеру метакрилової кислоти:



Чистоту синтезованого dmhpd встановлювали елементним аналізом (знайдено / розраховано, %: C — 60.93/61.02; H — 7.85/7.91; Na — 12.90/12.99) та методом ЯМР: ^1H (CDCl_3), δ (м.ч.): 0.97—1.45 (мультиплет, шир., 2H, $-\text{C}-\text{CH}_2-$); 3.28 (синглет, 3H, CH_3); 3.55—3.62 (синглет, ушир. 1H, $=\text{CH}-$); 2.40 (дублет, сл. ушир. 1H, $-\text{CH}_2-$) 1.08—1.14 (дублет 6H, $-\text{CH}_3$). Як видно з даних ПМР, синтезована натрієва сіль dmhpd є частково олігомеризованою сполукою, про що свідчить поява сигналу $-\text{CH}-$ при 2.40 м.ч.

Особливістю синтезу та очистки β-дикетонів металів є необхідність проведення всіх операцій при кімнатній температурі, оскільки при її підвищенні відбувається часткова олігомеризація комплексів, що значно погіршує їх розчинність.

Комплекси Er(III) з β-дикетонами отримували взаємодією водних розчинів хлориду ербію ($\text{ErCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а.) та натрієвою сіллю від-

Т а б л и ц я 1
β-дикарбонільні ліганди

Формула	Назва	Скорочення
	Метакроїлацетофенон, 2-метил-5-фенілпентен-1-діон-3,5	Hmphpd
	Алілацетоацетат, 2-пропеніл-3-оксобутаноат	Halacas
	2,6-Диметил-гептен-1-діон-3,5	Hdmhpd

повідного ліганду при мольному співвідношенні компонентів 1:3 та pH 8—8.5, а комплекс Er(III) з alacas — взаємодією водного розчину $\text{ErCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з концентрованим водно-спиртовим розчином Halacas (pH 8) при невеликому надлишку ліганду. Одержані комплекси є аморфними порошками блідо-рожевого забарвлення.

Елементний аналіз на вміст металу в комплексах здійснювали на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu та трилонометричним титруванням (знайдено/розраховано, % Er: 20.18/20.29 для $\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 26.05/26.18 — для $\text{Er}(\text{alacas})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Гідратний склад комплексів встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 20—500 °C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

ІЧ-спектри синтезованих сполук реєстрували на спектрометрі Specord M80 в області 400—4000 cm^{-1} у таблетках з KBr. Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття комплексів в області 3000—900 нм записували на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Гомополімеризацію комплексів проводили при 80 °C у розчині диметилформаміду (ДМФА) при концентрації мономера 0.05 моль/л та ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) (ДИНІЗ) — 0.0005 моль/л у термостаті протягом 20 год. Одержаний металополімер висаджували з розчину і-пропанолом. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом упродовж 3 год. Для розрахунку кінетичних параметрів полімеризації була розрахована конверсія полімеру гравіметричним методом. Фільтр з полімером зважували на аналітичних терезах з точні-

стю до 0.0001 г. Розраховували усадку, що припадає на 1 мм шкали катетометра за відношенням виходу полімера у відсотках до усадки в поділках шкали катетометра. Одержане значення множили на різницю між наступним і нульовим відліками, отримуючи для кожного відліку конверсію у відсотках.

Розподіл частинок мономерних та полімерних комплексів Er(III) за радіусами в розчині

хлороформу визначали методом динамічного розсіювання світла при 25 °С на приладі Zeta Sizer Malvern. Мікрофотографії порошків та плівок записували на просвічуючому електронному мікроскопі Hitachi H-800 (ТЕМ).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В ІЧ-спектрах синтезованих комплексів і металополімерів в області 1500–1600 см⁻¹ присутні смуги, які відповідають валентним коливанням зв'язку $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$ (табл. 2). Смуга з більш високою частотою відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку $\text{C}=\text{O}$, а з меншою частотою — асиметричному валентному коливанню зв'язку $\text{C}=\text{O}$. Положення цих смуг у спектрах β -дикарбонільних комплексів свідчить про наявність спряження у β -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинання є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{C}$. Форма смуг та їх положення вказує на бідентатно-циклічну координацію β -дикарбонільних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків у хелатному кільці.

Слід відмітити, що в ІЧ-спектрах комплексу Er(III) з alacas смуга $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ розщеплена, що може бути обумовлено відмінністю в координації β -дикарбонільного фрагменту однієї з молекул alacas за рахунок стеричних ускладнень. Зміщення цієї смуги у високочастотну область порівняно з β -дикетонатними комплексами обумовлено перерозподілом електронної густини в молекулах аліацетоацетатних комплексів, що, в свою чергу, обумовлює підвищення їх стійкості.

В ІЧ-спектрах комплексу ербію з диметилгептандіоном смуга, яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, відсутня,

Т а б л и ц я 2

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах комплексів та металополімерів Er(III) з β -дикетонами та аліацетоацетатом (см⁻¹)

Комплекс	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta_{\text{хел. кільця}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$
$\text{Er}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	414, 438, 455, 470, 556	1556	1597	1650
$[\text{Er}(\text{dmhpd})_3]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	470, 556	1556	1597	—
$\text{Er}(\text{alacas})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	420, 436, 586	1520	1524	1636
$[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$	425, 606	1575	1585	—
$[\text{Er}(\text{alacas})_3]_n$	470, 587, 618	1582	1595	—

тобто дана сполука є полімерною. Утворення одразу полімерного комплексу $[\text{Er}(\text{dmhpd})_3]_n$ при взаємодії солі металу з dmhpd пов'язано з полімеризацією самого ліганду в процесі його синтезу. Підтвердженням цього є зміщення смуг коливань зв'язків $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ та $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ у короткохвильову область відносно відповідних коливань у комплексах $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ і $\text{Er}(\text{alacas})_3$, що обумовлено впливом сусідніх молекул ліганду в полімерній матриці, а також нерозчинність комплексу Er(III) з dmhpd в більшості органічних розчинників, що властиво для зшитих полімерів.

Розщеплена смуга в області 3250–3500 см⁻¹ ($\nu \text{H}_2\text{O}$) в ІЧ-спектрах всіх синтезованих металокомплексів свідчить про наявність у структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосферно зв'язаних молекул води.

В ІЧ-спектрах полімерів відсутня смуга валентних коливань подвійного зв'язку $\nu(\text{C}=\text{C})$ і спостерігається розщеплена смуга $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ (1585–1595 см⁻¹), яка зсунута у високочастотну область відносно аналогічної смуги в спектрах металокомплексів (табл. 2). Це означає, що утворюються полімерні комплекси, в яких присутні тільки кінцеві ненасичені алкільні групи.

Дегідратація комплексів ербію з метакроїлацетофеноном та аліацетоацетатом супроводжується помірними ендоефектами при температурі 120 та 125 °С відповідно. При цьому спостерігається втрата маси зразків на 5.3 % ($\Delta m_{\text{розр}} = 4.7\%$) для $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ (I) та 4.3 % ($\Delta m_{\text{розр}} = 3.9\%$) для $\text{Er}(\text{alacas})_3$ (II), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Невеликі екзоефекти при 190 (I) та 170 °С (II) можуть бути зумовлені як процесами полімеризації, так і плавлення комплексів. При подальшому підвищенні температури (>220 °С) в обох ком-

Т а б л и ц я 3

Енергії переходів (нм) в електронних спектрах поглинання комплексів ербію (III)

Перехід	Er _{aq}	Er(mphpd) ₃	[Er(mphpd) ₃] _n	Er(alacac) ₃	[Er(alacac) ₃] _n	[Er(dmphpd) ₃] _n
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	375	378	378	378	380	378
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	483	486	488	486	489	487
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2} + ^4S_{3/2}$	517	520	522	520	523	527
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	647	652	653	651	654	654
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	795	800	815	801	801	801
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	972	974	976	976	979	975

плексах видаляється одна молекула ліганду (I — $\Delta m_{\text{експ}}=28\%$, $\Delta m_{\text{розрах}}=27\%$; II — $\Delta m_{\text{експ}}=22\%$, $\Delta m_{\text{розрах}}=23\%$), яке супроводжується екзотермічними ефектами при 248 (I) та 227 °С (II). В інтервалі температур 330–485 °С термодеструкція обох комплексів відбувається з виділенням тепла (екзоефекти при 384, 419, 460, 484 °С для I, 334, 400, 415 °С — для II), що обумовлено розкладом органічних фрагментів молекули.

При утворенні комплексів ербію з β-дикарбонільними сполуками під дією кристалічного поля лігандів в електронних спектрах спостерігаються зміни інтенсивності та положень надчутливих смуг *f-f*-переходів порівняно з акваіоном. Спектр поглинання комплексів Er(III) (рис. 1,а) складається з набору вузьких смуг з лінійчатою структурою у видимій та ультрафіолетовій областях, які відповідають переходам з основного стану $^4I_{15/2}$ на мультиплети збуджених рівнів $^4G_{11/2}$ (~400 нм), $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ (520 нм), $^4F_{7/2,9/2}$ (490, 650 нм відповідно), $^4I_{9/2,11/2}$ (800, 980 нм). При утворенні металокомплексів смуги розщеплюються під дією кристалічного поля ліганду та зміщуються відносно акваіона в довгохвильову область на 3–5 нм (табл. 3), що свідчить про ослаблення іонного зв'язку метал-ліганд та певний внесок ковалентної складової у цей зв'язок [22]. Але величина довгохвильового зміщення для *f-f*-переходів не перевищує 40 нм, тобто координаційне число іона Er³⁺ однакове в аква- та β-дикарбонільних комплексах.

В ЕСП металополімерів зменшується інтенсивність поглинання і максимуми поглинання незначно зміщуються у довгохвильову область спектра (рис. 1,а, крива 2) порівняно із металокомплексами, що може свідчити про додаткову взаємодію іона лантаніду з сусідніми молекула-

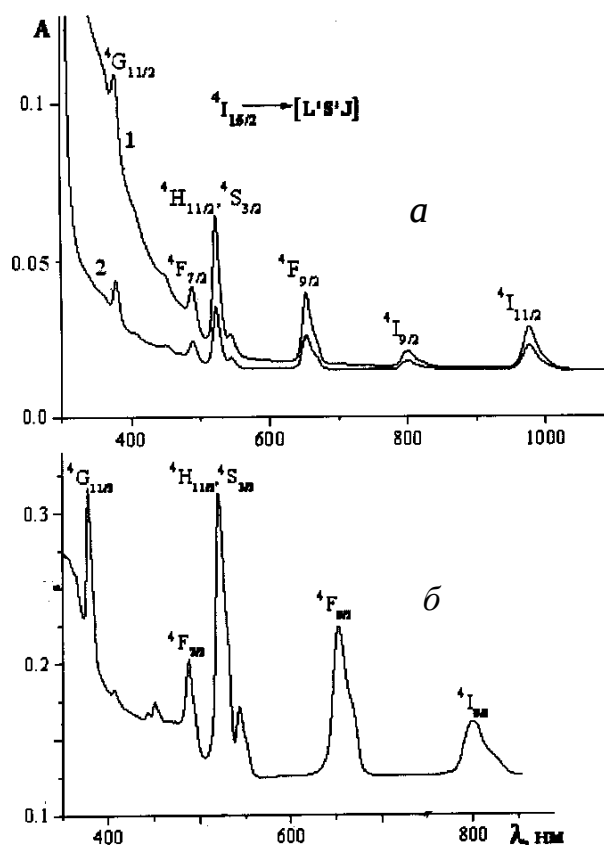


Рис. 1. Електронні спектри поглинання комплексів Er(alacac)₃ (1) і [Er(alacac)₃]_n (2) у розчині CHCl₃ (а) та спектр дифузного відбиття комплексу Er(alacac)₃ (б).

ми лігандів, внаслідок чого зв'язок ліганда з центральним іоном дещо послаблений.

Положення максимумів в електронних спектрах поглинання та спектрах дифузного відбиття (рис. 1,б) практично не відрізняється, що говорить про близьке координаційне оточення іона ербію у розчині та в твердому стані.

У довгохвильовій області спектру при 520—527 нм для всіх комплексів присутня інтенсивна Q-смуга, на положення якої слабо впливає поле ліганду. Для характеристики впливу оточення іона Er^{3+} у комплексах для цієї смуги, яка є “надчутливою”, були розраховані параметри ковалентності зв'язку: нефелоксетичний параметр (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$), параметр Sinha (δ) та сили осцилятора (P) [23].

Як видно з даних табл. 4, найбільші значення мають сполуки на основі алілацетоацетату, яким відповідають і найменші значення $b^{1/2}$ та δ , що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв'язок $\text{Er}-\text{O}$ для $\text{Er}(\text{alacac})_3$, ніж для $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$ [24, 25]. При переході від β -дикетонатних до алілацетоацетатних комплексів зростають значення сил осциляторів НЧП-смуг поглинання, що вказує на різний ступень впливу поля ліганду на комплексоутворення, а отже, і на різну симетрію координаційного поліедру [25].

Для металополімерів внесок ковалентності істотніший, ніж для мономерів, що говорить про ослаблення іонного зв'язку метал–ліганд і, відповідно, про підвищення люмінесцентних властивостей за рахунок збільшення ефективності переносу енергії збудження з ліганду на метал [23]. Цей висновок підтверджений дослідженнями фотолюмінесценції ербійовмісних комплексів [26].

Методом радикальної полімеризації мономерних комплексів $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$ отримано їх металополімери та дилатометрично визначено кінетичні параметри полімеризації.

При комплексоутворенні іонів Er^{3+} з $\beta\text{-dik}$ відбувається перерозподіл електронної густини з β -дикарбонільного ліганду на метал, у зв'язку з чим збільшується порядок подвійного зв'язку в молекулі ліганду та знижується активність мономерних комплексів у реакціях полімеризації в порівнянні з лігандом. Для підвищення активності $\text{Er}(\beta\text{-dik})_3$ при їх полімеризації потрібно компенсувати перерозподіл зарядів у лігандах, що досягається заміною слабодонорних на донорні апротонні розчинники за рахунок часткового відновлення розподілу електронної густини на β -дикарбонілах. Використання ДМФА як розчинника дозволило не тільки провести поліме-

Т а б л и ц я 4

Параметри ковалентності зв'язку $\text{M}-\text{O}$ у комплексах $\text{Er}(\text{III})$ з β -дикарбонільними лігандами

Комплекс	β	$b^{1/2}$	δ	$P, 10^{-6}$
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	0.992	0.0632	0.800	0.79
$[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$	0.991	0.0670	0.908	0.60
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	0.994	0.0548	0.603	1.10
$[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$	0.9998	0.0077	0.020	0.90
$[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$	0.9917	0.0644	0.830	0.85

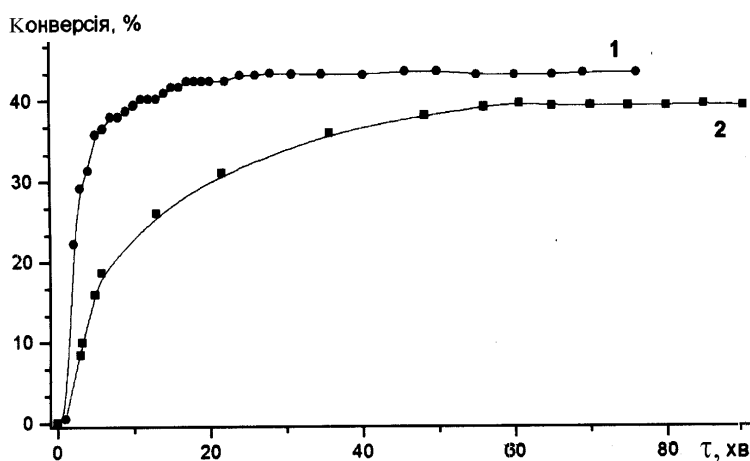


Рис. 2. Кінетичні криві полімеризації комплексів $\text{Er}(\text{alacac})_3$ (1); $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ (2). Розчинник — ДМФА, $C_{\text{компл}} = 0.05$ моль/л.

ризацію комплексів ербію, але й досягти досить високих швидкостей полімеризації (рис. 2).

За даними кривої полімеризації, використовуючи формули, що наведені в [19], були розраховані кінетичні параметри полімеризації комплексів $\text{Er}(\text{III})$ з alacac та mphpd (швидкість полімеризації V_p (моль/л·с), зредукована швидкість реакції V_{zp} (с^{-1}), сумарна константа швидкості поліполімеризації K_Σ ($\text{л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2}\cdot\text{с})$).

Комплекс	$V_p \cdot 10^4$	$V_{zp} \cdot 10^4$	$K_\Sigma \cdot 10^4$
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	0.46	1.52	25.7
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	0.97	3.36	51.4

Швидкість полімеризації та вихід металополімерів залежить від природи β -дикарбонілу та змінюється в ряду $\text{Er}(\text{alacac})_3 > \text{Er}(\text{mphpd})_3$.

Усі синтезовані β -дикарбонільні комплекси $\text{Er}(\text{III})$ та металополімери на їх основі були досліджені методом динамічного розсіяння світла в розчині хлороформу з метою визначення роз-

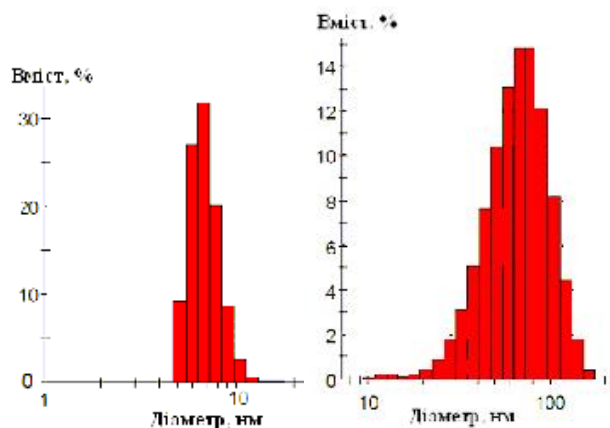


Рис. 3. Розподіл наночастинок $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ (а), $\text{Er}(\text{alacac})_3$ (б) у розчині хлороформу.

Т а б л и ц я 5

Характеристика розміру наночастинок (d) метало-полімерів на основі метакроїлацетофенону

Комплекс	d , нм	Кількість, %
$\text{Er}(\text{mphpd})_3$	7	32.4
$[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$	18	28.3
$\text{Er}(\text{alacac})_3$	65–70	16.2
$[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$	85	17.6
$[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$	65	18.2

міру утворених часток та дисперсності системи (рис. 3, а, б, табл. 5). Як видно з рис. 3, в усіх системах переважають наночастки, причому розподіл часток за фракціями не дуже великий, але розмір частинок для мономерів менший (5–12 нм для $\text{Er}(\text{mphpd})_3$ і 20–110 нм для $\text{Er}(\text{alacac})_3$), ніж для полімерів (10–30 для $[\text{Er}(\text{mphpd})_3]_n$, 30–30 для $[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$ і 20–110 нм для $[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$), що пов'язано з молекулярною масою комплексів та їх геометричною будовою.

Слід відзначити, що у сполук на основі метакроїлацетофенону розмір часток значно менший, ніж на основі алілацетоацетату, що обумовлено меншою розчинністю останніх у хлороформі. Усі досліджувані системи є монодисперсними, оскільки пе-

реважна більшість часток мають однаковий розмір, а отже, і однакові властивості.

З метою встановлення рівномірного розподілу металу в полімерній матриці проведено дослідження порошків комплексів та їх метало-полімерів методом електронної мікроскопії (рис. 4, а–в). Як видно з мікрофотографій, у мономерних та металополімерних сполуках спостерігається рівномірний розподіл металу в полімерній матриці, при цьому розмір часток становить ~50 нм. Для металополімерів з різними лігандами має місце певна подібність: їх структура досить впорядкована і можна прослідкувати послідовне з'єднання мономерних молекул у ланцюги, сітки або глобули. Так, металополімер $\text{Er}(\text{III})$ з диметилгептендіоном має глобулярну будову (рис. 4, в), що і обумовлює його погану розчинність у більшості органічних розчинників. Утворення таких неупорядкованих структур обумовлено самочинною олігомеризацією ліганду. Для металополімерів $\text{Er}(\text{III})$ з mphpd та alacac властиво утворення сітчатих структур (рис. 4, б) з однорідним хімічним складом. Корегування умов полімеризації відповідних металокомплексів (низькі концентрації, температура ~80 °С, розчинник ДМ-ФА) дозволяє одержувати лінійні полімери.

ВИСНОВКИ. Синтезовано нові комплекси $\text{Er}(\text{III})$ з β -дикарбонільними лігандами (метакроїлацетофеноном, диметилгептендіоном, алілацетоацетатом) та одержано металополімери на їх основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад та властивості одержаних сполук. Показано, що в синтезованих комплексах реалізується бідентатно-циклічна координація іона Er^{3+} β -дикарбонільними лігандами. Проведені дослідження підтвердили, що при полімеризації будова координаційного по-

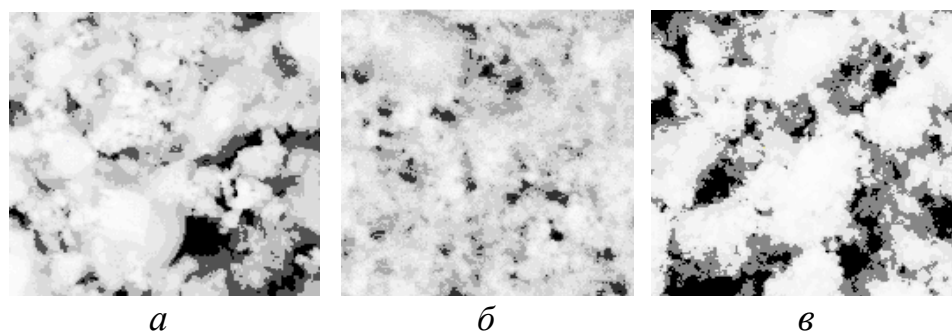


Рис. 4. SEM-мікрофотографії порошків $\text{Er}(\text{alacac})_3$ (а), $[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$ (б), $[\text{Er}(\text{dmphd})_3]_n$ (в); масштабна мітка 500 нм.

лідру залишається незмінною. Встановлено, що в металополімерах реалізується рівномірний розподіл металу в полімерній матриці, а всі одержані сполуки є нанорозмірними.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы новые координационные соединения Er(III) с ненасыщенными β-дикарбонильными лигандами. Проведена радикальная полимеризация металлокомплексов и дилатометрическим методом изучена ее кинетика. Установлены состав и строение мономерных и полимерных соединений с помощью методов элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, термогравиметрии. Показано, что в мономерных комплексах ион эрбия (III) координирует 3 молекулы β-дикарбонильного лиганда, а координационная сфера центрального атома дополняется двумя молекулами воды. Рассчитаны параметры ковалентности связи Er–O. Методом динамического рассеяния света в растворе хлороформа определено распределение частиц по радиусам и установлена наноразмерность образующихся металлокомплексов и их полимеров. Методом электронной микроскопии установлено равномерное распределение металла в полимерной матрице.

Ключевые слова: комплексы, эрбий, β-дикетоны, аллил ацетат, металлополимеры, наночастицы.

SUMMARY. The new coordination compounds of Er(III) with unsaturated β-dicarbonyl ligands were synthesized. The radical polymerization of metal complexes was carried out and its kinetics was studied by dilatometric method. The composition and structure of monomeric and polymeric compounds were determined by the methods of elemental analysis, IR and electronic spectroscopy, thermogravimetry. It has been shown that in monomeric complexes ion erbium (III) coordinates 3 molecules of β-dicarbonyl ligands, and coordination sphere of the central atom is supplemented with two water molecules. The parameters of covalency of the Er–O were calculated. The method of dynamic light scattering in chloroform solution defined distribution of particle radius and the nanoscale of metal complexes and their polymers was defined. By electron microscopy the uniform distribution of the metal in the polymer matrix was determined.

Keywords: complexes, erbium, β-diketones, allil acetate, metallopolymers, nanoparticles.

ЛІТЕРАТУРА

1. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. -2005. -74. -P. 1089—1109.

2. Eliseeva S., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -P. 189—227.
3. Petrovas C., Daskas S.M., Lianidou E.S. // Clin. Biochem. -1999. -32, № 4. -P. 241—247.
4. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. // Coord. Chem. Rev. -2002. -226. -P. 227—234.
5. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против воздействия света -Л.: Химия, 1972.
6. Martin-Ramos P., Lavin V., Ramos Silva M. et al. // J. Mater. Chem. -2013. -№ 1. -P. 5701—5710.
7. Ramos P., Coya C., Alvarez A.L. et al. // J. Phys. Chem. -2013. -117. -P. 10020—10030.
8. Martin-Ramos P., Silva M.R., Coya C. et al. // J. Mater. Chem. -2013. -№ 1. -P. 2725—2734.
9. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
10. Bunzli J.-C., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -34, № 12. -P. 1048—1077.
11. Bunzli J.-C., Eliseeva S. // J. Rare Earths. -2010. -28, № 6. -P. 824—842.
12. Русакова Н.В., Мешикова С.Б. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, № 10. -С. 1914—1917.
13. Топилова З.М., Мешикова С.Б., Большой Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -42, № 1. -С. 99—108.
14. Kuz'mina N.P. Eliseeva S.V. // J. Inorg. Chem. -2009. -51, № 1. -P. 73—88.
15. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -P. 4127—4130.
16. Godlewska-Zylkewicz B., Zambrzycka E., Lesniewska B., Wilczewska A.Z. // Talanta. -2012. -89. -P. 352—359.
17. Савченко І.О., Бережницька О.С., Федоров Я.В. та ін. // Композит. матеріали. -2012. -№ 1. -С. 52—58.
18. Мищенко А.М., Бережницька О.С., Трунова О.К. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 80—86.
19. Федоров Я.В., Бережницька О.С., Трунова О.К., Мельник О.В. // Там же. -2013. -79, № 3. -С. 25—32.
20. Шляпінтох В.Я. Фотохимическое превращение и стабилизация полимеров. -М.: Химия, 1979.
21. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Пер. с англ. Б.Рэнби, Я.Рабек. -М.: Мир, 1978.
22. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов. - М.: Наука, 1980.
23. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Мищенко В.Т., Лаур Р.С. // Докл. АН СССР. -1972. -206, № 6. -С. 1345—1354.
24. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -P. 57—62.
25. Gorller-Walrand C., Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, vol. 25 / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., L. Eyring. -Elsevier North-Holland, 1998. -P. 101—264.
26. Savchenko I., Bereznytska O., Smola S. et al. // Funct. materials. -2012. -19, № 4. -С. 551—557.

И.Н.Денисенко, Д.А.Оранский, О.А.Варзацкий

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗА В МЕДЬ-ПРОМОТИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАНИЯ ГЕТАРИЛГАЛОГЕНИДОВ

Обнаружено, что применение палладиевого катализа в медь-промотируемой реакции диформетилкарбэтоксилирования гетарилбромидов бром- α,α -дифторуксусным эфиром позволяет значительно поднять выход целевого продукта — эфиров гетарилдифторуксусных кислот. При попытке ресинтеза гетарилдифторацетатов по описанным ранее методикам выход целевого продукта составил менее 10 %, наблюдалось образование медных комплексов бипиридила в качестве основного продукта реакции. Получен ряд гетарилдифторацетатов в описанных условиях, но с использованием комплекса Pd (DMCO)₂Cl₂ (5 %) в качестве катализатора, и, таким образом, разработан новый медь-палладий-катализируемый метод диформетилкарбэтоксилирования гетарилгалогенидов.

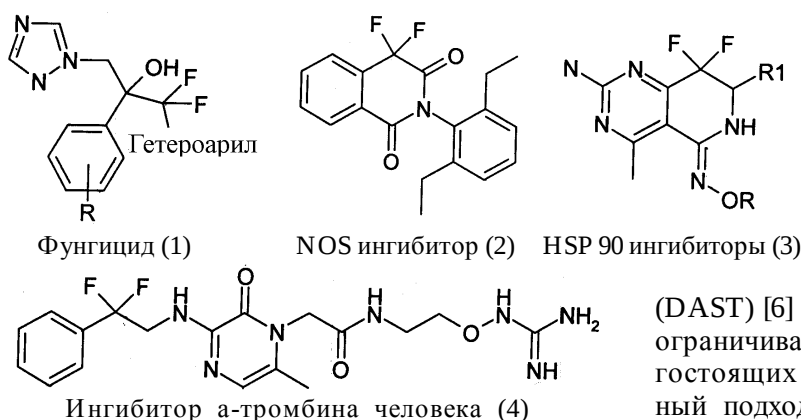
Ключевые слова: реакция диформетилкарбэтоксилирования, палладиевый катализ, медь-промотированные реакции, клатрохелаты, реакция Ульмана.

ВВЕДЕНИЕ. Модификация ароматических и гетероциклических соединений посредством введения фторсодержащих функциональных групп является важной задачей современной синтетической химии. Уникальные физико-химические свойства, присущие перфторированным соединениям (химическая устойчивость, электронодефицитность молекул, низкая межмолекулярная когезия, биологическая активность) привлекают внимание исследователей к синтезу новых соединений, что отражается в многочисленных работах в области фторорганической химии. Особо следует отметить синтез соединений, содержащих дифторалкоксокарбонильные группы (CF₂-COOR), которые являются важными прекурсорами для получения соединений с диформетильными фрагментами, и представляют значи-

тельный интерес для фармацевтической и агрохимии. Также известны гетероциклические соединения, содержащие диформетиленовое звено, обладающие биологически активными свойствами. Замена метиленовой группы (CH₂) диформетильной (CF₂) рассматривается как метод драг-дизайна, направленный на изменение и повышение биологической активности целевых соединений. Примеры потенциально биологически активных веществ приведены на схеме.

Применение данного подхода успешно рекомендовало себя в синтезе противогрибковых агентов, таких как 1,2,4-триазолы (1) [1], ингибиторы тромбина (4) [2]. Изохинолин-1,3-дион (2) обладает активностью ингибирования синтазы оксида азота (NOS) и является перспективным для лечения диабета [3], соединения HSP 90 (3) могут быть использованы в лечении заболеваний сердечно-сосудистой и нервной систем [4].

Общие методы введения α,α -дифторалкильных групп рассмотрены в обзоре [5]. Наиболее популярные — деоксидифторирование карбонильных соединений под действием аминосульфуртрифторидов (DAST) [6] или Deохо-Fluога [7]. Данный метод ограничивается применением токсичных, дорогостоящих реагентов. Принципиально отличный подход заключается в введении дифторал-



кильной группы с использованием металл-промотируемых реакций, происходящих с образованием цинк-, медь-органических реагентов *in situ* [8–12]. Наиболее перспективным методом синтеза производных дифторуксусных кислот является реакция между арилиодидом, иоддифторуксусным эфиром и медным порошком [13–15]. Несмотря на то, что арилиодиды во многих случаях обеспечивают высокие выходы, реакция осложняется образованием биариллов (сочетанием по Ульману) [16, 17], что снижает выход и затрудняет очистку продуктов. Арил-, гетарилбромиды в стандартных условиях образуют целевые продукты с низкими выходами. Ресинтез гетарилдифторацетатов по методике [18], исходя из 2,5-дибромпиридина, привел к целевому продукту с выходом 10 вместо заявленных 53 %, при этом наблюдалось образование медных комплексов бипиридила и продуктов гидрогалогенирования исходных гетарилгалогенидов в качестве основного продукта реакции. Применение более активных гетарилиодидов не повысило выход целевых продуктов.

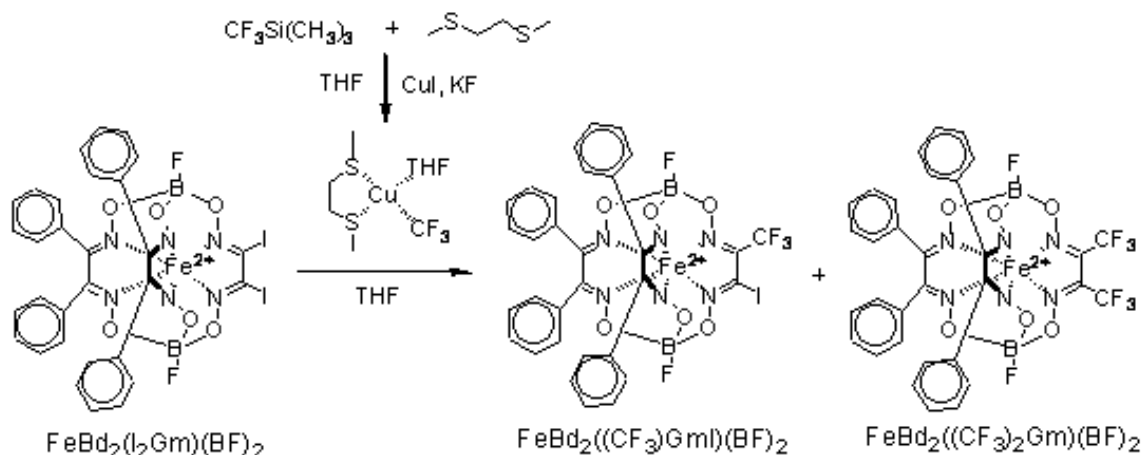
Цель настоящей работы — разработка эффективного метода дифторметилкарбэтоксилирования гетарилгалогенидов с применением медь-промотируемых реакций бром- α, α -дифторуксусного эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее нам удалось разработать новый реагент для трифторметилирования электронодефицитных систем галогенклатрохелатов железа (II). Использование стандартных условий реакции Рупперта [19] для трифторметилирования дигалогенклатрохелатных предшественников, а также фенантролинового комплекса меди (I)

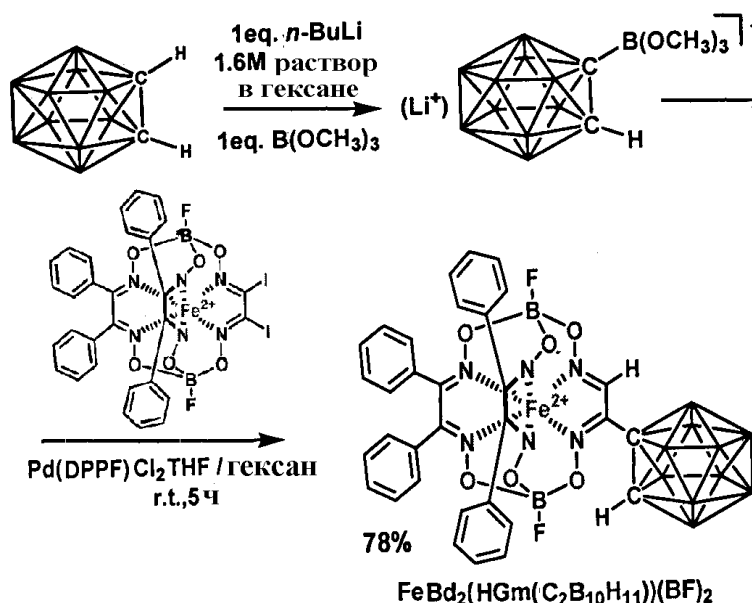
(PhenCu(CF₃)) не привело к успеху, вместо ожидаемых трифторметилклатрохелатов были получены продукты восстановительной димеризации (реакции Ульмана).

Мы исходили из предположения, что побочная реакция Ульмана вызвана редокс-активностью комплекса трифторметилмеди, для которого реакция одноэлектронного окисления электронодефицитным клатрохелатом конкурирует с реакцией переноса трифторметильной группы. В этом случае уменьшить вклад реакции Ульмана можно при увеличении потенциала окисления медь-органического интермедиата, что достигается образованием сольватокompлекса трифторметилмеди с акцепторными лигандами, которые хорошо стабилизируют ион меди в низковалентном состоянии. Использование в данной реакции 2,5-дитагексана, обладающего низкими донорными свойствами, в качестве комплексообразователя трифторметилмеди позволило получить клатрохелаты железа (II), содержащие трифторметильные группы в реберных фрагментах с высокими выходами, при этом продукты реакции Ульмана не были обнаружены [20] (см. схему ниже).

Данный подход мы пытались реализовать для реакции медь-промотируемого дифторметилкарбэтоксилирования галогенклатрохелатов железа (II). При этом целевой продукт не был получен. Отсюда следует вывод о низкой реакционной способности медь-органического реагента с дитагексановым лигандом, что делает его непригодным для синтеза дифторгетарилацетатов. Иной подход к активации медь-органических соединений в реакциях с арилгалогени-



дами основан на применении палладиевого катализа. Ранее нами он применялся для функционализации клеточных комплексов карборанами. В условиях медного катализа образовывались только продукты гидродегалогенирования и гомодимеризации галогенклатрохелатов, но по палладий-промотируемой реакции типа Судзуки был получен целевой продукт с высоким выходом, что указывает на эффективность палладиевого катализа для активации элементоорганических синтонов карбанионов с высокой C-кислотностью [21]. Синтез нового гибридного карборанил-клатрохелатного комплекса железа (II) схематически приведен ниже:

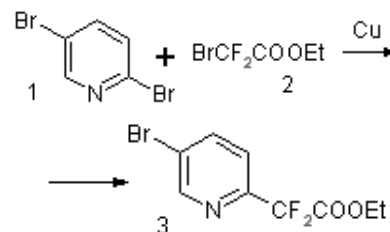


В литературе описан палладиевый катализ в реакциях Судзуки с α,α -дифторалкильными соединениями в качестве электрофильной компоненты и арилборной кислоты — как нуклеофильной [22–24]. В этой реакции образуется промежуточный дифторметилкарбэтоксирил палладий (II). Это указывает на возможность использования палладиевого катализа для активации дифторметилкарбэтоксимеди. Поэтому мы попытались применить палладиевый катализ для реакции дифторметилкарбэтоксирования 3-иодпиридина.

При проведении реакции в условиях, описанных в работе [18] (4 экв меди и 3 экв бромдифторуксусного эфира при 50 °C), выход целево-

го продукта составил 20 %, наблюдали образование существенного количества (60 %) продукта гомокуплинга (3,3-бипиридила). Палладиевый катализ (5 % Pd(DMSO)₂Cl₂) в тех же условиях реакции значительно повысил выход целевого продукта (70 %, ГХ), и снизил образование 3,3-бипиридила (<20 %, ГХ). Предполагаем, что в условиях каталитического процесса ускоряется реакция перфторалкил-меди с арилиодидом и уменьшается вклад побочной реакции гомокуплинга. В дальнейшем исследовали реакции менее активных, но более доступных бромпроизводных гетероциклов.

Проведено исследование влияния природы растворителя, а также палладиевого катализа на реакции дифторалкилирования 2, 5-дибромпиридина. Синтез 2-дифторацетат-5-бромпиридина представлен схемой:



В ходе эксперимента использовали ряд апротонных растворителей — ДМФ, ацетонитрил, ТГФ, ДМСО. Прохождение реакции контролировали методом газовой хроматографии. При разных температурных режимах, времени проведения реакции в отсутствие

палладиевого катализа наблюдался низкий выход целевого продукта (табл. 1).

Наиболее эффективным растворителем оказался диметилсульфоксид, но при разных темпе-

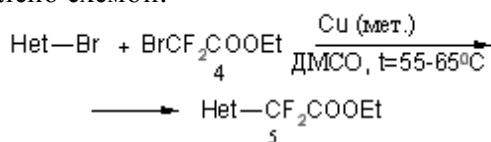
Т а б л и ц а 1

Влияние природы растворителя на ход реакции

Соединение	1 экв:2 экв: Cu экв	Растворитель	t, °C	τ, ч	Выход, %
1	1:1.5:4	ДМФ	60	30	—
2	1:2:4	Ацетонитрил	70	24	—
3	1:2:4	ТГФ	50	48	10
4	1:1.5:4	ДМСО	85	24	15

ратурных режимах выход не превышал 15 %. Введение в реакционную систему (ДМСО, этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, металлическая медь, 2,5-дибромпиридин, $t = 45^\circ\text{C}$) каталитического количества PdCl_2 привело к возрастанию выхода целевого продукта до 80 %, при этом время реакции сокращалось до одного часа, что свидетельствует о более высокой активности металл-органического интермедиата, в каталитической реакции образуется также небольшое количество дизамещенного продукта.

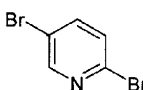
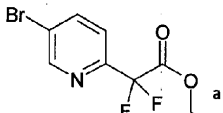
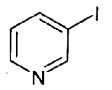
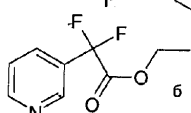
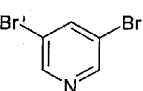
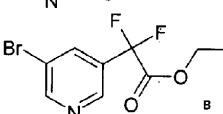
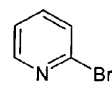
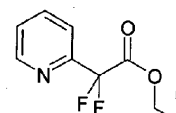
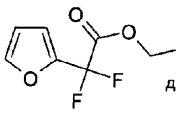
В оптимизированных условиях с применением палладиевого катализа провели серию реакций с замещенными гетарилбромидами. Перфторалкилирование гетарилгалогенидов представлено схемой:



Результаты приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Реакции этил-бромдифторацетата с гетарилгалогенидами

Соединение	Het-Br	Время, ч	Продукт реакции	Выход %
1				
2				
3				
4				
5				

В случае 2-бромпиридина и 2,5-дибромпиридина при добавлении катализатора к реак-

ционной смеси через небольшой индукционный период наблюдалась активная экзотермическая реакция с повышением температуры с 40 до 80°C . Для дигалогензамещенных гетероциклов удалось выделить продукты бис-замещения. При проведении реакции с 2-бромфураном, кроме основного продукта, был получен и выделен при фракционной разгонке дизамещенный продукт (2,5-дифторметилкарбэтоксифуран), который образуется в результате дифторметилкарбэтоксилирования целевого продукта в пятое положение гетероцикла. Это возможно при промежуточном образовании палладий-органического гетероциклического производного, что согласуется с описанными в литературе реакциями прямого палладирования электрон-избыточных гетероциклов [25].

Мы предполагаем, что механизм данной реакции аналогичен реакции Соногашира и должен включать образование Pd-органического интермедиата из дифторалкилмедного реагента, что обеспечивает его активацию и повышает скорость протекания реакции.

Реакции проводили в инертной атмосфере. ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker AC-400 с рабочей частотой 400.13 МГц для ядер ^1H . Для записи спектров использовали раствор соединений в CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта применяли ТМС. Ход реакции контролировали методом газовой хроматографии на приборе HP 4890D.

(5-Бромпиридин-2-ил)-дифторацетат (5a). В колбу Шленка помещали 400 мл сухого ДМСО, дегазировали 2 раза, добавляли 34 г (0.54 моль) свежеприготовленного медного порошка, 34 мл (0.263 моль) бромдифторацетата и 5 % мол. хлорида палладия, оставляли перемешивать при 30°C 30 мин. Затем к реакционной смеси добавляли 42 г (0.176 моль) 2,5-дибромпиридина, перемешивали при 55°C 2 ч. Ход реакции контролировали методом газовой хроматографии (ГХ). После исчезновения исходного реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в 5 %-й раствор гидрофосфата калия, фильтровали на воронке Бюхнера, осадок промывали этилацетатом. Водную фазу трижды экстрагировали этилацетатом, органическую фазу промывали водой, сушили сульфатом натрия, упаривали при пониженном давлении, перегоняли. Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$ при 7^{-3} мБар. Выход 35 г (72 %).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 8.72 (1H, д, $J=2$ Гц), 8.01 (1H, дд, $J=8.4$ Гц, 2.4 Гц), 7.65 (1H, д, $J=8.4$ Гц), 4.38 (2H, кв, $J=7.2$ Гц), 1.34 (3H, т, $J=7.2$ Гц).

Дифтор-пиридин-3-ил-ацетат (5б). Получен из 3-иодопиридина (30 г, 0.146 моль), бромдифторацетата (28 мл, 0.22 моль), медного порошка (23 г, 0.37 моль) при 55 °С. Желтая жидкость, $T_{\text{кип}}=86$ °С при 1.1⁻² мБар. Выход 23.5 г (80 %).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 8.87 (1H, с), 8.75 (1H, с), 7.93 (д, $J=7.6$ Гц), 7.41 (дд 1H, $J=2.8$ Гц), 4.33 (2H, кв, $J=7.6$ Гц), 1.32 (3H, т, $J=7.6$ Гц).

(5-бромо-пиридин-3-ил)-дифторацетат (5в). Получен из 3,5-дибромпиридина (15 г, 0.064 моль), бромдифторацетата (12 мл, 0.096 моль), $T_{\text{кип}}=86$ °С при 1.2⁻² мБар. Выход 12.5 г (70 %).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 8.81 (1H, д, $J=2$ Гц), 8.76 (1H, д, $J=0.8$ Гц), 8.66 (1H, с), 4.34 (2H, кв, $J=7.2$ Гц), 1.35 (3H, т, $J=7.2$ Гц).

Дифтор-пиридин-2-ил-ацетат (5г). Получен из 2-бромпиридина (40 г, 0.252 моль), бромдифторацетата (40 мл, 0.304 моль), медного порошка (40 г, 0.64 моль) при 55 °С. Желтая жидкость, $T_{\text{кип}}=65$ °С при 1.1⁻² мБар. Выход 23.5 г (80 %).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 8.66 (1H, с), 7.87 (1H, дд), 7.75 (1H, д, $J=7.6$ Гц), 7.44 (дд 1H, $J=2.8$ Гц), 4.33 (2H, кв, $J=7.6$ Гц), 1.33 (3H, т, $J=7.6$ Гц).

Этил- α,α -дифтор- α -[2-(фурил)] ацетат (5д). Получен из α -бромфурана (30 г, 0.146 моль), бромдифторацетата (28 мл, 0.22 моль), медного порошка (23 г, 0.37 моль) при 55 °С. Желтая жидкость, $T_{\text{кип}}=86$ °С при 1.1⁻² мБар. Выход 23.5 г (80 %).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 7.53 (1H, с), 6.77 (1H, с), 6.47 (1H, с), 4.39 (2H, кв, $J=7.2$ Гц), 1.36 (3H, т, $J=7.2$ Гц).

ВЫВОДЫ. Впервые показана возможность эффективного применения палладиевого катализа в медь-промотируемой реакции дифторметилкарбэтоксилирования гетарилгалогенидов. При этом значительно увеличивается скорость основной реакции, снижается вклад побочной реакции, выход целевого продукта повышается с 15 до 80 % для гетарилбромидов, а в случае гетарилиодидов значительно снижается вклад побочной реакции Ульмана. В реакции с 2-бромфураном, помимо целевого, наблюдается образование 2,5-дизамещенного продукта, что объясняется параллельной реакцией палладирования-дифторметилкарбэтоксилирования электрон-избыточных гетероциклов.

РЕЗЮМЕ. Впервые проведено медь-палладий-промотовану реакцію дифторметилкарбэтоксилювання гетарилгалогенідів. Показано, що застосування палладієвого каталізу дозволяє значно підвищити вихід основної та знизити вклад побічних реакцій, у порівнянні з описаними раніше медь-промотованими реакціями. Методами ПМР-спектроскопії встановлено склад, будову та спектральні характеристики синтезованих сполук.

Ключові слова: реакція дифлуорометилкарбэтоксилювання, палладієвий катализ, медь-промотовані реакції, клатрохелати, реакція Ульмана.

SUMMARY. First realized copper-palladium promoted reaction of difluoromethylcarbethoxylation of arylhalobenzenes. It is shown that the use of palladium catalysis can significantly improve the yield of the main reaction and reduce the contribution of adverse reactions in comparison with the previously described copper-promoted reactions. Proton NMR spectroscopy evaluated the composition, structure and spectral properties of the obtained compounds.

Keywords: difluoromethyl-carboethoxylation reaction, palladium catalysis, copper-promoted reactions, clathrochelates, Ullmann reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eto H., Kaneko Y., Sakamoto T. // Chem. Pharm. Bull. -2000. -**48**, № 7. -P. 982—990.
2. Lu T., Markotan T., Ballentine S.K. et al. // J. Med. Chem. -2010. -**53**, № 4. -P. 1843—1856.
3. Shimazawa R., Sano H., Tanatani A. et al. // Chem. Pharm. Bull. -2004. -**52**, № 4. -P. 498—499.
4. Chen Y.K., Co E.W., Guntupalli P. et al. // PCT Int. Appl. 2009, WO 2009097578 A1.
5. Tozer M.J., Herpin T.F. // Tetrahedron. -1996. -**52**, № 26. -P. 8619—8683.
6. Middleton W.J., Bingham E.M. // J. Org. Chem. -1980. -**45**, № 14. -P. 2883—2887.
7. Lal G.S., Pez G.P., Pesaresi R.J. et al. // Ibid. -1999. -**64**, № 19. -P. 7048—7054.
8. Kitagawa O., Hashimoto A., Kobayashi Y., Taguchi T. // Chem. Lett. -1990. -**19**, № 8. -P. 1307—1310.
9. Kitagawa O., Hashimoto A., Kobayashi Y., Taguchi T. // Ibid. -1990. -**19**, № 6. -P. 1011—1014.
10. Kitagawa O., Hashimoto A., Kobayashi Y. // Ibid. -1989. -**18**, № 3. -P. 389—392.
11. Kitagawa O.T., Nishiwaki T.H., Endo H., Kobayashi Y. // Tetrahedron Lett. -1986. -**27**, № 50. -P. 6103—6106.
12. Kitagawa O., Taguchi T., Kobayashi Y. // Ibid. -1988. -**29**, № 50. -P. 1803—1806.
13. Sato K., Omote M., Ando A., Kumadaki I. // J. Fluor. Chem. -2004. -**125**, № 4. -P. 509—515.

14. Mizuta S., Stenhagen S.R., O'Duill M., Welstenhulme J. // *Org. Lett.* -2013. -**15**, № 11. -P. 2648—2651.
15. Piron K., Kenis S., Verniest G. et al. // *Tetrahedron.* -2012. -**68**, № 34. -P. 6947.
16. Ulmann F. // *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft.* -1903. -**36**, № 2. -P. 2382—2387.
17. Ulmann F. // *Ibid.* -1904. -**37**, № 1. -P. 853.
18. Ashwood M.S., Cottrell I.F., Cowden C.J. // *Tetrahedron Lett.* -2002. -**43**, № 50. -P. 9271—9273.
19. Ruppert I., Schlich K., Volbach W. // *Ibid.* -1984. -**25**, № 21. -P. 2195—2198.
20. Varzatskii O.A., Denisenko I.N., Volkov S.V. // *Inorg. Chem. Commun.* -2013. -**33**, № 6. -P. 147—150.
21. Svidlov S.V., Varzatskii O.A., Potapova T.V. // *Ibid.* -2014. -**43**, № 5. -P. 142—145.
22. Feng Z., Min Q., Xiao Y., Zhang B. // *Ang. Chem. Int. Ed.* -2014. -**53**, № 6. -P. 1669—1673.
23. Leeuwen P.W., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P. // *Chem. Rev.* -2000. -**100**, № 8. -P. 2741—2769.
24. Kranenburg M., Burgt Y.E.M., Kamer P.C.J. // *Organometallics.* -1995. -**14**, № 6. -P. 3081—3089.
25. Ohta A., Akita Y., Ohkuwa T. // *Heterocycles.* -1990. -**31**, № 11. -P. 1951—1958.

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

Поступила 18.03.2015

Е.А.Коломиец, В.Н.Беляков, А.В.Пальчик, И.Н.Андрусишина

**СОРБЦИЯ АНИОНОВ МЫШЬЯКА (V) КОМПОЗИЦИОННЫМИ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА
DOWEX SBR-P, СОДЕРЖАЩИМИ ОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ (IV) И ЖЕЛЕЗА (III)**

На основе органического анионита Dowex SBR-P и соединений циркония (IV) и железа (III) синтезированы композиционные органо-неорганические ионообменные материалы и изучены их сорбционные свойства по отношению к анионам мышьяка (V). Исследовано влияние концентрации мышьяка в исходном растворе и кислотности среды на сорбционную емкость сорбентов. Показано, что в нейтральной и щелочной средах исходный анионит SBR-P малоэффективен. Введение гидратированных оксидов циркония (IV) и железа (III) увеличивает диапазон эффективного действия сорбентов до щелочных сред и значительно повышает селективность сорбции ионов мышьяка (V) при поглощении из растворов, содержащих большое количество хлорид-ионов.

Ключевые слова: органо-неорганические сорбенты, оксид железа, оксид циркония, анионы мышьяка, селективность.

ВВЕДЕНИЕ. Экзогенная интоксикация населения природными соединениями мышьяка зафиксирована в различных регионах стран Азии (Турция, Бангладеш, Китай, Индия, Непал), Северной (США) и Южной Америки (Аргентина и Мексика). Результаты исследований, проведенных ВОЗ, однозначно указали на источник мышьяка — природную артезианскую воду [1, 2]. Одним из возможных решений проблемы снабжения качественной питьевой водой может быть применение сорбционных технологий для удаления примесных количеств мышьяка.

Эффективность такого решения во многом определяется наличием недорогих сорбционных материалов, обладающих селективностью при извлечении малых количеств мышьяка из сложных по составу артезианских вод. В работах [3–7] была показана возможность совершенствования свойств известных ионообменных смол, в том числе за счет введения в них сорбционно-активных неорганических компонентов (НК). В частности, установлено, что введение оксидов железа в полимерную матрицу анионообменного материала значительно повышает селективность при удалении анионов мышьяка.

Цель настоящего исследования — изучение влияния гидратированных оксидов циркония (IV) и железа (III), введенных в матрицу полимерного анионита Dowex SBR-P, на сорбционные свойства по отношению к ионам мышьяка (V).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сильноосновный анионит Dowex SBR-P производства компании Dow Chemical Company с четвертичными аминами в качестве функциональных групп [8] был выбран в качестве сорбционно-активной пористой полимерной матрицы для получения органо-неорганических композиционных сорбционных материалов (ОНКСМ). Для введения неорганических компонентов навеску ионообменной смолы Dowex SBR-P (10 г) заливали 50 мл 1 М водным раствором $ZrOCl_2$ и $FeCl_3$ или их смесью в эквимолярном соотношении и выдерживали в течение 24 ч, периодически перемешивая. После этого гранулы ионообменного материала отфильтровывали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды, заливали 30 мл 25 %-го раствора NH_3 и снова оставляли на 24 ч при периодическом перемешивании. По завершении этих операций гранулы ионообменного материала отфильтровывали, тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянного веса. Для определения влияния количества неорганического компонента на сорбционные свойства композита операцию осуществляли последовательно от 1 до 6 раз.

При установлении влияния кислотности на процесс поглощения ионов мышьяка (V) значения pH модельных растворов перед началом сорбционных экспериментов корректировали до

требуемых, добавляя 0.1 М раствор HCl [9].

Исследование сорбционных свойств синтезированных материалов проводили на водных растворах моноводного однозамещенного арсената натрия ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) квалификации ч. в свежеприготовленной дистиллированной воде. В ряде случаев при изучении селективности к арсенат-ионам синтезированных сорбентов использовали 0.1 моль/л KCl как исходный раствор. Содержание арсенат-ионов в растворах определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии в пламени на приборе Pye Unicam SP9.

Сорбционные свойства синтезированных сорбентов изучали в статических условиях при 20 °С. Для этого навеску сорбента заливали раствором As(V) заданной концентрации в соотношении сорбент : раствор = 1:250, помещали в термостатируемую ванну и встряхивали около 8 ч. Этого времени достаточно для установления сорбционного равновесия. Кинетические характеристики сорбционного процесса определяли по анализу состава проб (по 5 мл) через 15, 30 мин, 1, 2, 4 и 6 ч сорбции. При обработке результатов учитывалось уменьшение количества раствора.

Свойства композиционных органо-неорганических сорбентов на основе Dowex SBR-P, содержащих НК

Неорганический компонент	C^* , %	Цвет зерен сорбента
Исходная матрица Dowex SBR-P	0.34	Светло-желтый
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	2.19–11.41**	Темно-красный
$\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	1.20–2.01**	Светло-желтый
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	6.30–8.05**	От темно-красного до коричневого

* Содержание (C) введенных НК по весу остатка после сжигания ОНКСМ при 700 °С [10]; ** содержание НК в зависимости от количества последовательных операций наполнения (1–6) органической матрицы.

Некоторые свойства исходной смолы Dowex SBR-P и полученных на ее основе ОНКСМ приведены в таблице. Следует отметить, что при одновременном введении гидратированных ZrO_2 , Fe_2O_3 в матрицу анионита после третьего введения заметно изменяется цвет зерен сорбента — с темно-красного на коричневый. Возможно, это связано с изменением мольного соотношения

количеств гидратированных ZrO_2 и Fe_2O_3 в матрице ионообменного материала.

Данные о сорбционных свойствах образцов композиционных материалов приведены на рис. 1. Анализ рис. 1,а, показывает, что в случае анионита SBR-P, наполненного Fe_2O_3 , величина сорбционной емкости невысока и не превышает 10 мг/л. При этом ее максимальные значения наблюдаются в кислой среде и возрастают с увеличением содержания оксида железа. По мере увеличения кислотности (рН 7) емкость падает и проходит через максимум (3.5 мг As/г сорбента при содержании Fe_2O_3 около 8 % вес.).

Для ОНКСМ, содержащих ZrO_2 (рис. 1,б), максимальная емкость (до 20 мг/л) наблюдается при рН 7 и только при этой кислотности раствора поглотительная способность ОНКСМ несколько возрастает при увеличении числа попыток дополнительного введения НК, хотя, как было найдено, содержание этого компонента в материале не возрастает. Уменьшение или увеличение рН раствора приводит к значительному снижению сорбционной емкости, мало зависящему от количества последовательных операций введения диоксида циркония.

При одновременном введении оксидов железа и циркония в матрицу анионита (рис. 1,в) сорбционная емкость зависит от кислотности раствора и уменьшается при увеличении количества последовательных операций введения НК.

Неорганические гидратированные оксиды циркония (IV) и железа (III) синтезированы по аналогичным методикам [9]. Гидратированный оксид железа (III) в ходе эксперимента (рН 9, состав модельного раствора: 100 мг/л As (V) и 0.1 М KCl) показал величину обменной емкости, равную 12.6 мг As/г сорбента, тогда как гидратированный оксид циркония (IV) способен поглотить 6.85 мг As/г сорбента. Проанализировав полученные экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что можно говорить о неаддитивном росте величины обменной емкости в случае синтеза ОНКСМ.

Влияние кислотности среды (100 мл/л As(V) и 0.1 М KCl) на сорбционную емкость исходного анионита и композиционных сорбентов на его основе (однократное введение НК) наглядно демонстрируется кривыми на рис. 2. Анализ приведенных зависимостей показывает, что величина

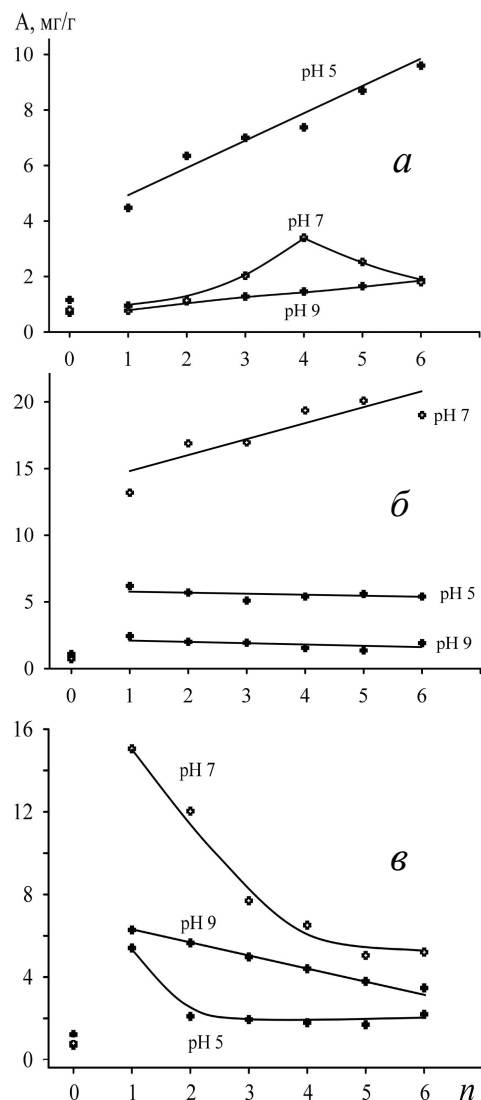


Рис. 1. Влияние особенностей синтеза (количества введений n НК) относительно As (V) (раствор NaHAsO_4) в статических условиях из раствора 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl (Fe_2O_3 (а), ZrO_2 (б), Fe_2O_3 и ZrO_2 (в)).

на сорбционной емкости исходного анионита невысока и практически не меняется в широком диапазоне pH. Введение в анионит гидроксида железа несколько повышает сорбционную емкость в слабокислой области, тогда как гидроксид циркония, в том числе и при одновременном введении с гидроксидом железа, приводит к значительному увеличению поглощательной способности (до 16 мг/г) с образованием максимума при pH 7. Из этого следует, что именно введение гидра-

тированного диоксида циркония коренным образом усиливает поглощательную способность ОНКСМ по отношению к ионам As (V) (рис. 2).

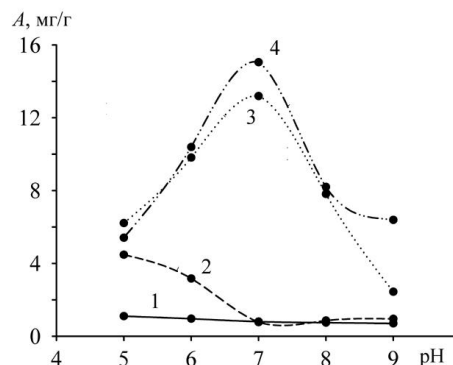


Рис. 2. Влияние кислотности раствора на сорбционную емкость (A) исходного SBR-P (1) и ОНКСМ, содержащих гидратированные оксиды железа SBR-P/ Fe_2O_3 (2), циркония SBR-P/ ZrO_2 (3), циркония и железа SBR-P/ ZrO_2 / Fe_2O_3 (4) после однократного введения.

Исследование кинетических характеристик проводили с помощью раствора, содержащего 100 мг/л As (V) и 0.1 М KCl. Значение pH исходного раствора — 7.0. Все использованные сорбенты синтезированы при однократном введении НК. Изучение кинетики сорбции показало, что наилучшими характеристиками обладает композиционный материал, заполненный гидратированным диоксидом циркония. 90 % сорбционной емкости реализуется при контакте сорбента с раствором в течение 0.5 ч. Дополнительные последовательные операции введения в ОНКСМ гидратированного оксида железа приводят к некоторому увеличению поглощательной способности, но сопровождаются ухудшением кинетических характеристик (до 50 % емкости за 0.5 ч).

Из рис. 3 видно, что для ОНКСМ, содержащих оксиды циркония и железа, характерна двухстадийная сорбция. Вначале происходит сорбция на поверхности оболочки и набухание самой гранулы и диффузия анионов мышьяка через оболочку, после чего начинают преобладать процессы ионного обмена в порах гранул.

Выявленные в результате исследования особенности сорбционного поведения могут быть объяснены строением частиц ОНКСМ. Так, на SEM-фотографиях остатков после удаления полимерной составляющей (рис. 4) видно образование оксидной поллой сферы после заполнения ис-

ходного анионита гидроксидом циркония. Это является следствием того, что введенный в органическую матрицу диоксид циркония концентрируется в приповерхностном слое гранулы анионита и препятствует дополнительному введению при последующих обработках.

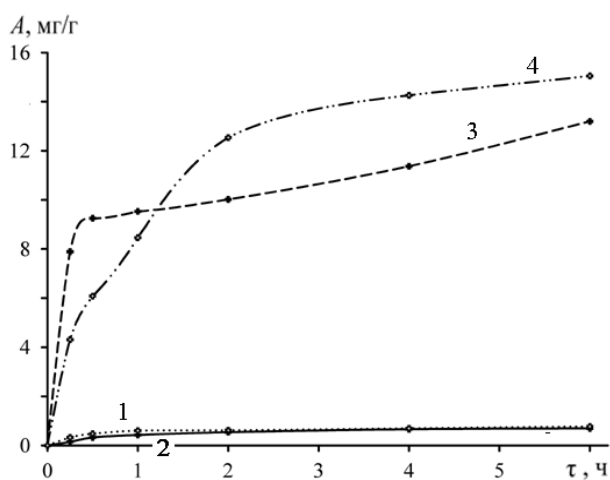
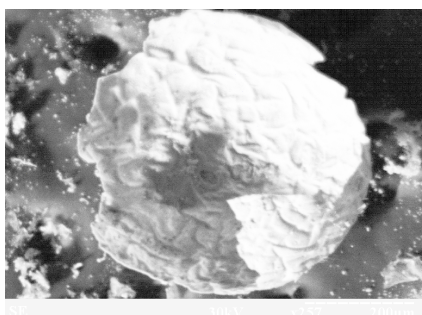


Рис. 3. Кинетические зависимости сорбции арсенатов (A) для исходного и композиционных сорбентов (1 введение): 1 — SBR-P; 2 — SBR-P + Fe_2O_3 ; 3 — SBR-P + ZrO_2 ; 4 — SBR-P + Fe_2O_3 + ZrO_2 . Состав модельного раствора: 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl.



a



б

Рис. 4. Фотографии SEM неорганических остатков композиционных сорбентов, содержащих гидратированные Fe_2O_3 и ZrO_2 : *a* — увеличение в 327, *б* — 257 раз.

В результате (таблица) практически максимальное содержание гидроксида циркония наблюдается уже после первой операции введения и далее практически не меняется. Именно наличие сорбционно-активных НК в сравнительно тонком приповерхностном слое приводит к значительному улучшению кинетики в случае гидратированного диоксида циркония. Дополнительное введение в такой композиционный материал оксида железа, вероятно, разрыхляет структуру сорбционной оболочки, увеличивая ее толщину, повышает проницаемость ионов внутрь гранулы и сорбционную емкость, но несколько ухудшает кинетику сорбционного процесса.

При практическом применении сорбционных материалов всегда остро стоит вопрос о возможности их многократного использования, то есть подразумевается способность к регенерации. На рис. 5 показаны результаты изучения способности сорбента к восстановлению сорбционных свойств после одного цикла сорбция–десорбция.

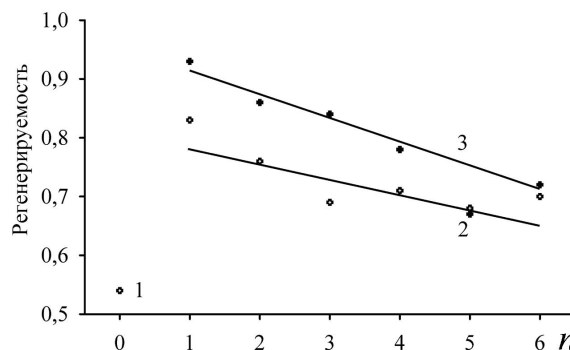


Рис. 5. Способность сорбентов к регенерации раствором NaOH (5 % мас.) после сорбции арсенат-ионов (раствор — 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl): 1 — SBR-P; 2 — SBR-P + Fe_2O_3 + ZrO_2 ; 3 — SBR-P + ZrO_2 .

Эксперименты показали, что исходная органическая смола Dowex SBR-P после установления сорбционного равновесия сорбент–раствор регенерируется на 54 %. Регенерацию сорбентов с введением оксида циркония и одновременно оксидов железа и циркония можно проводить растворами гидроксида и хлорида натрия. При этом происходит восстановление до 90 % емкости, что позволяет их использовать в многоцикловых режимах эксплуатации. Установлено, что сорбенты с оксидом железа (III) (независимо от количества введений) теряют сорбционную способность уже после первой регенерации.

ВЫВОДЫ. Исследовано влияние введения в полимерную матрицу оксидов железа и циркония на сорбционные свойства композиционного материала по отношению к анионам мышьяка. Показано, что наиболее перспективными представляются образцы органо-неорганических сорбентов, содержащих гидроксид циркония или его смесь с гидроксидом железа. Так, при введении оксида циркония значение обменной емкости достигает 13 мг/г уже при первом введении. При одновременном введении оксидов железа и циркония сорбционная емкость несколько больше (около 15 мг/г), однако для этих образцов наблюдается некоторое ухудшение кинетики поглощения и степени регенерируемости.

Важным явлением при сорбции на синтезированных композиционных материалах является синергизм полимерной составляющей и неорганической компоненты. Так, введение неорганической компоненты в поры гранулы позволяет достичь более высоких неаддитивных значений сорбционной емкости, чем они могли бы быть в случае суммирования емкости полимерной матрицы и емкости неорганической компоненты. Исходная смола при pH 7 поглощает около 1 мг/г арсенат-ионов, синтезированный диоксид циркония (содержащий 35.5 % структурированной воды) при тех же условиях — 6.8 мг/г, тогда как композиционный органо-неорганический материал — около 15 мг/г.

РЕЗЮМЕ. На основі органічного аніоніту Dowex SBR-P і сполук цирконію (IV) та заліза (III) синтезовано композиційні органо-неорганічні іонообмінні матеріали та вивчено їх сорбційні властивості по відношенню до аніонів миш'яку (V). Досліджено вплив концентрації миш'яку у вихідному розчині та кислотності середовища на сорбційну ємність сорбентів. Показано, що в нейтральному та лужному середовищах вихідний аніоніт SBR-P є малоефективним. Введення гідратованих оксидів цирконію (IV) та заліза (III) збільшує діапазон ефективної дії сорбентів до лужних середовищ і значно підвищує селектив-

ність сорбції іонів миш'яку (V) при поглинанні з розчинів, що містять велику кількість хлорид-іонів.

Ключові слова: органо-неорганічні сорбенти, оксид заліза, оксид цирконію, аніони арсену, селективність.

SUMMARY. Composite organic-inorganic ion-exchange materials including organic anion exchanger Dowex SBR-P and zirconium (IV) and iron (III) compounds were synthesized and their sorption properties in relation to anions of arsenic (V) were studied. We investigated the effect of the concentration of arsenic in the initial solution and the effect of acidity on the sorption capacity of the sorbents. It is shown that in the neutral and alkaline media source anion exchange resin SBR-P is ineffective. Introduction of the hydrated oxides of zirconium (IV) and iron (III) increases the effective range of action of sorbents to alkaline media and significantly improves the selectivity of the sorption of arsenic (V) from solutions containing a large amount of chloride ions.

Keywords: organo-inorganic adsorbents, ferrum oxide, zirconium oxide, arsenic anions, selectivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Apello T. Seminar Utrecht 29 November 2006. -Netherlands National Committee of the IAH.
2. WHO. 2003. Arsenic in Drinking-water. -Geneva : World Health Organization, 2003.
3. Inamuddin Khan A.A., Alam M.M. // React. Funct. Polym. -2005. -**63**, № 2. -P. 119.
4. Sundarama Sairam C., Meenakshi S.C. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**333**, № 4. -P. 58—62.
5. Mehta S.K., Malik A.K., Singh B., Rao A.L.J. // Talanta -2005. -**67**, № 6. -P. 725.
6. Gomez-Romero P. // Adv. Materials. -2001. -**13**, № 3. -P. 15.
7. Hussam A., Munir A.K.M. // J. Env. Sci. Health. A. -2007. -**42**, № 1. -P. 1869—1878.
8. Ion Exchange Resin. Engineering information. Dowex SBR-P. Dow Liquid Separation.
9. Коломиец Е.А., Беляков В.Н., Пальчик А.В., Василюк С.Л. // Прикладная физико-неорганическая химия. -Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. -С. 305.
10. ГОСТ 2642.2-86. Методы определения изменения массы при прокаливании.

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

Поступила 21.04.2015

УДК 543.372 : 541.183 : 546.65

С.Б.Мешкова, Н.С.Новикова, Р.В.Кондратьева, П.Г.Дога, В.И.Недоступ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ Tb^{3+} С ДИЭФИРАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследованы условия образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений Tb^{3+} с новыми спейсированными реагентами — диэфирами алифатических дикарбонных кислот. Установлена оптимальная длина спейсера $(-CH_2)_n$, где $n=3, 4$, при которой наблюдаются наиболее высокие значения интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции комплексов Tb^{3+} . Изучено влияние на люминесценцию этих соединений Tb^{3+} тушащего действия ионов Ho^{3+} и Sr^{2+} . Проведено сравнение люминесцентных характеристик комплексов со спейсированными (бифункциональными) лигандами и монофункциональным — метиловым эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты.

Ключевые слова: спейсированные лиганды, комплексы тербия, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ. Узкополосная люминесценция, обеспечивающая “чистоту” цвета (красного в случае европия, зеленого — тербия, голубого — тулия), вызывает к комплексным соединениям лантанидов (Ln) неослабевающий интерес в связи с использованием их в качестве излучающих слоев в OLED-устройствах [1–3], люминесцентных сенсоров [4], биологических меток [5, 6] и пр. С целью увеличения люминесценции Ln^{3+} длительное время применяют введение в молекулу комплекса второго лиганда — органического основания, способствующего не только снижению или устранению влияния ОН-осцилляторов (в частности, молекул воды), входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, но и дополнительному донированию энергии возбуждения центральному иону [7]. Альтернативным является синтез реагентов, содержащих два и более координационных узла, способных к взаимодействию с ионами Ln^{3+} . В этих случаях возможно образование полимерных соединений, в которых молекулы комплекса могут быть объединены сетью водородных связей с атомами азота и кислорода лиганда, а также внутрисферных молекул растворителей (H_2O , $EtOH$) [8].

Описаны полимерные комплексы Nd^{3+} с бифункционализированными лигандами, состоящими из двух пиридин-2,6-дикарбонных групп, связанных в 4-положении оксиэтиленовыми спейсерами [9]. Авторами работы [10] получены светотрансформирующие полимерные материалы на основе разнолигандных карбок-

силатов Eu^{3+} и антраниловой кислоты, обладающие интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Отмечается полимерная природа пикратных комплексов Ln^{3+} с *o*-бензилсульфинилметилбензоатом [11] и с ацилпиразолонами [8]. Новые лантанидные координационные полимеры с бензойной кислотой описаны также в работах [12, 13]. Высокая степень переноса энергии возбуждения от бензоат-аниона к иону Ln^{3+} дает основание предполагать возможность наблюдения высокоинтенсивной люминесценции в комплексах с лигандами, включающими две кислотные группировки.

Цель работы — синтез диэфиров алифатических дикарбонных кислот, содержащих два координационных центра, исследование условий образования и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов Tb^{3+} с ними в отсутствие и в присутствии катионов *d*- и *f*-элементов.

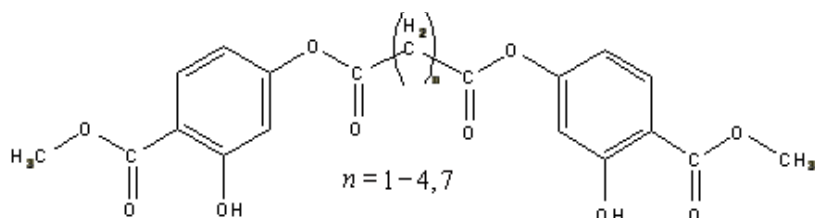
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Диэфиры алифатических дикарбонных кислот, содержащие два координационных центра, формула которых представлена ниже, получали этерификацией дикарбонных кислот 2,4-дигидрокси-1-метокси-карбонилбензолом по карбодимидному способу в присутствии 4-*N,N*-диметиламинопиридина [14–16].

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методами ЯМР H^1 -спектроскопии и масс-спектрометрии. Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы их готовили растворением точных на-

Т а б л и ц а 1

Характеристики спейсированных соединений на основе дикарбоновых алифатических кислот

Соединение	$n(-CH_2-)$	$T = 293 \text{ К}$		$T = 77 \text{ К}$		$E_{T_1}, \text{ см}^{-1}$
		$\lambda_{\text{возб}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{возб}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{ нм}$	
1,1-бис-(4-метокси-3-гидроксибензоил)метан (L1)	1	292	430	290	407	24570
1,2-бис-(4-метокси-3-гидроксибензоил)этан (L2)	2	290	440	283	416	24040
1,3-бис-(4-метокси-3-гидроксибензоил)пропан (L3)	3	307	450	307	435	22990
1,4-бис-(4-метокси-3-гидроксибензоил)бутан (L4)	4	290	444	283	411	24330
1,7-бис-(4-метокси-3-гидроксибензоил)гептан (L7)	7	300	440	325	455	21980



весок в ацетонитриле. Растворы $1 \cdot 10^{-1}$ М дополнительных реагентов: 1,10-фенантролина (Фен), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и трифенилфосфиноксида (ТФОФО) марки Aldrich получали растворением их точных навесок в этаноле. Исходные растворы хлоридов Ln^{3+} ($1 \cdot 10^{-1}$ М) готовили, растворяя их оксиды (99.99 %) в HCl (х.ч.) с дальнейшим удалением избытка кислоты и растворением остатка бидистиллятом до нужного объема. Точную концентрацию Ln^{3+} устанавливали титрованием стандартным раствором трилона Б с индикатором арсеназо I. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы получали из 0.1 М растворов уксусной кислоты и аммиака, контроль pH осуществляли с использованием pH-метра-милливольтметра pH-150МА. Растворы комплексов готовили смешиванием раствора соли Tb^{3+} , лиганда, буферного раствора с соответствующим значением pH и оставляли на 20–30 мин.

Спектры возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов Tb^{3+} с ними регистрировали на флуориметре Fluorolog FL3-22 (HORIBA

Jobin-Yvon Inc., Франция) с безозоновой ксеноновой лампой (450W) и детектором R928P в области 270–650 нм. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} также записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Санкт-Петербург) с фотоумножителем ФЭУ-79. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светочувствительным УФС-2 излучение с λ 313 и 365 нм. Значения энергии триплетных уровней реагентов рассчитывали по спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} с ними [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В табл. 1 представлены характеристики синтезированных спейсированных реагентов. Высокие значения энергии триплетных уровней этих реагентов (21980–24570 см^{-1}) свидетельствуют о возможности в комплексах переноса энергии возбуждения от них к иону Tb^{3+} на его излучающий уровень 5D_4 , энергия которого ниже и равна 20500 см^{-1} . Поскольку фотолюминесценция определяется поглощательной способностью лиганда, были исследованы спектры возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов Tb^{3+} с ними (рис. 1). Как видно из приведенных спектров, в комплексах со спейсированными лигандами ионы Tb^{3+} проявляют интенсивную люминесценцию, которая возрастает по мере удлинения цепи спейсера. Наблюдаемое расщепление полос как соответствующей сверхчувствительному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ на две с максимумами при 542 и 545 нм,

Т а б л и ц а 2

Интенсивность люминесценции, относительный квантовый выход и время жизни люминесценции комплексов Tb³⁺ со спейсированными лигандами ($C_{Tb} = 2.5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Lig} = 1.25 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{возб} = 336$ нм)

Комплекс Tb ³⁺ с лигандом (n(-CH ₂ -))	pH _{обр}	I _{люм} , отн.ед.					φ, %	τ, мкс
		λ _{люм} , нм				Σ		
		487	544	582	620			
L1 (n = 1)	8.0	16	28	13	1	58	1.18	390
L2 (n = 2)	8.0	523	1826	319	180	2848	2.77	723
L3 (n = 3)	8.5	13031	43521	7465	3943	67960	21.36	1026
L4 (n = 4)	8.5	15382	50150	9036	4721	79289	21.32	937
L7 (n = 7)	8.5	13118	42624	7623	4095	67460	14.07	734

П р и м е ч а н и е. Стандарт — раствор сульфата хинина: $C_{Ст} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (в 0.5 М H₂SO₄); $\Phi = 55$ %.

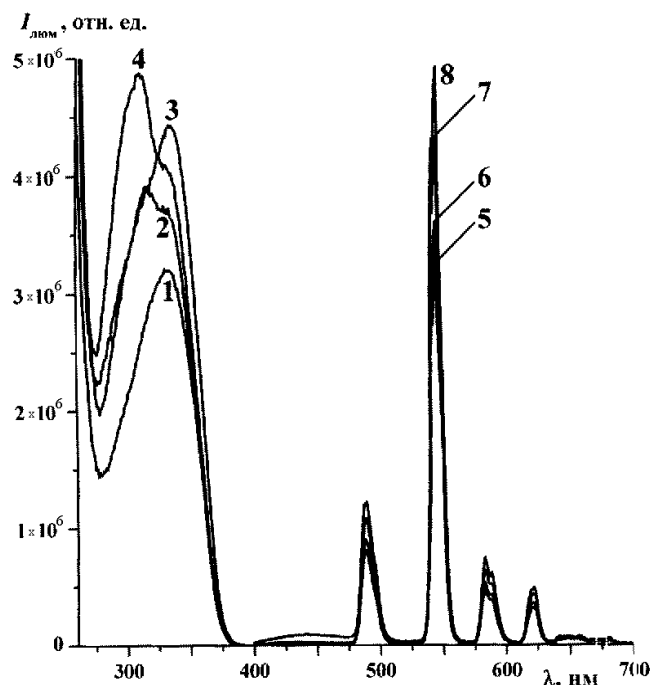


Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм) (1–4) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 336$ нм) (5–8) комплексов Tb³⁺ с лигандами: 1, 5 — L2; 2, 6 — L3; 3, 7 — L4 и 4, 8 — L7. $C_{Tb} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Lig} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ М; pH 8.5.

так и полосы, соответствующей переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, на две с максимумами при 583 и 588 нм, свидетельствует об искажении симметрии координационного полиэдра. Определение состава комплексов в растворах показало соотношение компонентов Tb³⁺: Lig = 2:3. Это позволило предположить возможность образования полимер-

ных комплексов. Исследование, проведенное для комплекса Tb³⁺ с L4, выделенного в твердом виде [16], подтвердило это предположение.

В табл. 2 приведены значения pH образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Tb³⁺ со спейсированными лигандами. Относительный квантовый выход люминесценции определяли методом сравнения со стандартом (сульфат хинина), расчет — по формуле:

$$\Phi_{\text{образца}} = \frac{\Sigma_{\text{образца}}}{\Sigma_{\text{стандарта}}} \cdot 0.55 \cdot \frac{A_{\text{стандарта}}}{A_{\text{образца}}},$$

где Σ — интегральная интенсивность люминесценции; A — поглощение; 0.55 — Φ стандарта.

При сопоставлении значений интегральной интенсивности (Σ), квантового выхода (Φ) и времени жизни (τ) люминесценции в ряду комплексов Tb³⁺ с лигандами L1–L4 и L7 видно, что по мере удлинения спейсера от одной до трех-четырех CH₂-групп значения основных люминесцентных характеристик возрастают, но с дальнейшим увеличением длины спейсера до $n = 7$ они снижаются.

Несмотря на заметную разницу в интенсивности люминесценции растворов комплексов Tb³⁺ с исследуемыми лигандами, в случае L3, L4 и L7 значения квантовых выходов люминесценции близки, исключения составляют комплексы с L1 и L2 с наиболее короткими спейсерами, квантовые выходы комплексов Tb³⁺ с которыми существенно ниже. Самым низким квантовым выходом и временем жизни люминесценции характеризуется комплекс с реагентом L1.

С целью увеличения люминесцентных характеристик комплексов, которые снижаются за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения на высокочастотные колебания ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, используют органические растворители [7]. Было установлено, что такие растворители, как этанол, 1,4-диоксан, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид при низких концентрациях их в растворе (5–20 % об.) увеличивают люминесценцию комплексов, а при высоких (до 75 % об.) снижают ее в результате разрушения комплекса.

Известно, что введение в комплексы Ln³⁺ вторых лигандов — органических оснований, таких как Фен, ТОФО, ТФФО и др., в большинстве случаев приводит к увеличению их интенсивности люминесценции, в том числе трис-хелатов [7]. Однако при введении их в комплексы Tb³⁺ со спейсерированными лигандами только в случае ТОФО наблюдается возрастание люминесценции в 1.3 раза, а другие либо не влияют, либо тушат ее (табл. 3).

Наличие двух координационных узлов в синтезированных реагентах предполагает возможность координации с ними не только ионов Tb³⁺, но и катионов других лантанидов или d-элементов, которые в той или иной степени будут влиять на 4f-люминесценцию. Как известно, ионы Tb³⁺, благодаря высокой энергии излучающего уровня ⁵D₄ ($E = 20500 \text{ см}^{-1}$), могут выступать в роли сенсibilизатора люминесценции Eu³⁺ в случае смешанных комплексов с органическими реагентами в растворах [17, 18] и полимерных матрицах [19]. На примере комплекса с L3 была проверена возможность сенсibilизации люминесценции Eu³⁺, который в соединении с этим лигандом люминесценцию не проявляет (рис. 2). Ионы Tb³⁺ с высокорасположенного уровня ⁵D₄ передают энергию возбуждения Eu³⁺, резко увеличивая его люминесценцию (кривая 1). Так же резко при двукратном избытке ионы Eu³⁺ тушат люминесценцию Tb³⁺ (кривая 2). Тушителями люминесценции Tb³⁺ могут быть также ионы других f-элементов с низко расположенными излучающими уровнями (Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) [7]. Влияние ионов Ho³⁺ с ниже-

Т а б л и ц а 3

Интенсивность люминесценции комплексов Tb³⁺ со спейсерированными лигандами в отсутствие (I₀) и в присутствии (I) вторых лигандов (I/I₀ — изменение ее в n раз; C_{Tb} = 5·10⁻⁶, C_{Lig} = 2.5·10⁻⁵, C_{Фен}, ТОФО, ТФФО = 2.5·10⁻⁵ М)

Комплекс Tb ³⁺ с Lig	I ₀	I, отн.ед.			I/I ₀		
		Фен	ТФФО	ТОФО	Фен	ТФФО	ТОФО
L2	69	47	36	93	0.68	0.52	1.34
L3	91	67	97	95	0.74	1.07	1.04
L4	137	128	138	177	0.94	1.01	1.29
L7	126	95	133	85	0.75	1.06	0.67

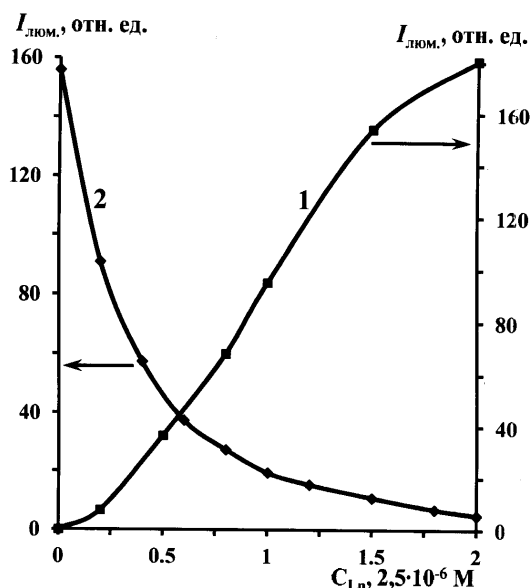


Рис. 2. Изменение интенсивности люминесценции комплексов Eu³⁺ с L3 (1) и Tb³⁺ с L3 (2) в присутствии переменных количеств Tb³⁺ (1) и Eu³⁺ (2). C_{Tb, Eu} = 2.5·10⁻⁶, C_{L3} = 5·10⁻⁵ М, C_{AN} = 10 %, pH 8.5; λ_{люм}(Tb³⁺) = 544, λ_{люм}(Eu³⁺) = 618 нм.

расположенным излучающим уровнем ($E_{5S_2} = 18480 \text{ см}^{-1}$) было исследовано как при одновременном с ионами Tb³⁺ комплексообразовании (Tb³⁺ + Ho³⁺ + Lig + буфер), так и при добавлении Ho³⁺ к раствору комплекса (Tb³⁺ + Lig + буфер + спустя 20 мин Ho³⁺). Из приведенных на рис. 3 графиков видно резкое снижение люминесценции ионов Tb³⁺ в присутствии уже небольших концентраций ионов Ho³⁺ и до соотношения Tb³⁺:Ho³⁺ = 1:1. Из графиков в координатах Штерна–Фольмера следует, что степень тушения люминесценции Tb³⁺ при одновременном с ионами

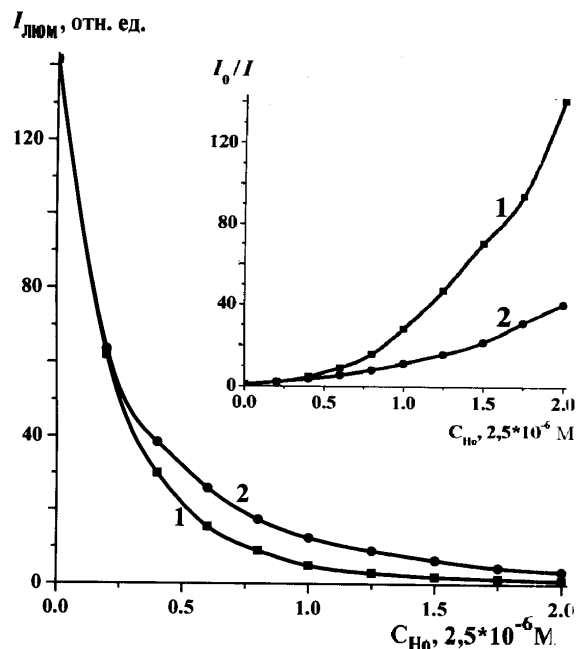


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 от концентрации ионов Ho^{3+} при совместном комплексообразовании (1) и при добавлении Ho^{3+} к раствору комплекса Tb^{3+} (2). Здесь и на рис 4: на вставках — то же в координатах Штерна–Фольмера; $C_{Tb}=2.5 \cdot 10^{-6}$, $C_{L3}=5 \cdot 10^{-5}$ М; pH 8.5; $\lambda_{\text{люм}}=544$ нм.

Ho^{3+} комплексообразованию значительно выше, чем при введении ионов Ho^{3+} в раствор уже образовавшегося комплекса Tb^{3+} .

Известно, что ионы d -металлов также тушат люминесценцию лантанидов. Наиболее эффективными тушителями люминесценции являются ионы Cu^{2+} [20, 21].

На рис. 4 приведены графики изменения интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 в отсутствие и в присутствии переменных концентраций ионов Cu^{2+} в растворе. Из них следует, что при двукратном избытке ионов Cu^{2+} интенсивность люминесценции Tb^{3+} снижается в 16 раз. Возможность координации ионов Cu^{2+} проверена на примере комплекса с L3. В спектре поглощения наблюдается снижение оптической плотности лиганда в присутствии ионов Cu^{2+} .

Наибольший интерес представляло сравнение люминесцентных характеристик ϕ и τ для комплексов Tb^{3+} со спейсированными (бифункциональными) лигандами и соединения Tb^{3+} с монофункциональным лигандом — метиловым

эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты (МЭДГБК). Найдено, что время жизни τ , мкс люминесценции комплексов Tb^{3+} с L2, L4 и L7 — в 1.5 раза, а комплекса с L4 — почти в 4 раза выше τ соединения $Tb(МЭДГБК)_3$. Квантовый выход люминесценции комплексов Tb^{3+} с L3 и L4 в 2.5

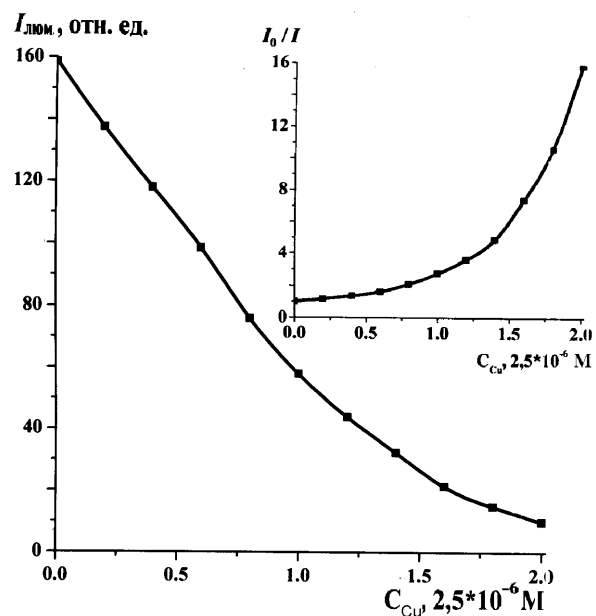


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+} с L3 от концентрации в растворе ионов Cu^{2+} .

раза выше его значения для $Tb(МЭДГБК)_3$.

ВЫВОДЫ. Найденные значения квантового выхода и времени жизни люминесценции комплексов Tb^{3+} с бифункциональными лигандами L3 и L4, содержащими в спейсере 3 и 4 метиленовых группы, в 2.5 и 4 раза соответственно превышают значения этих характеристик комплекса Tb^{3+} с монофункциональным лигандом — метиловым эфиром 2,4-дигидроксibenзойной кислоты. При этом, однако, сохраняется действие на люминесценцию комплексов Tb^{3+} элементов-тушителей — d - и f -металлов.

РЕЗЮМЕ. Показано доцільність синтезу спейсерованих реагентів для спостереження інтенсивної люмінесценції як іонів Tb^{3+} , так й інших лантанідів. Встановлено, що велику роль відіграє довжина спейсера, яка зв'язує координаційні центри.

Ключові слова: спейсеровані ліганди, комплекси тербію, люмінесценція.

SUMMARY. Received data were showing expediency of spacers reagents synthesis for observation intensive luminescence as Tb³⁺ ion, as other lanthanides. It was established that the spacer length, connected coordination centers, has an important role.

Keywords: spacers ligands, terbium complexes, luminescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 9. -Р. 4283—4374.
3. Kido J., Okamoto Y. // Ibid. -2002. -**102**, № 6. -Р. 2357—2368.
4. Keefe M.H., Benkstein K.D., Hupp J.T. // Coord. Chem. Rev. -2000. -**205**, № 1. -Р. 201—228.
5. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // New J. Chem. -2011. -**35**, № 6. -Р. 1165—1176.
6. Gordon W.O., Carter J.A., Tissue B.M. // J. Lumin. -**108**. -№ 1—4. -Р. 339—342.
7. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрешина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
8. Белоусов Ю.А., Уточникова В.В., Кузнецов С.С. и др. // Координац. химия. -2014. -**40**, № 9. -С. 543—549.
9. Vermonden T., Van Steenberghe M.J., Besseling N.A.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2004. -**126**, № 48. -Р. 15802—15808.
10. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, № 11. -С. 1874—1877.
11. Umeda K., Isolani P.C., Zaim M.H. et al. // J. Alloys Compd. -2002. -**344**, № 1—2. -Р. 80—82.
12. Sun C.-Y., Zheng X.-J., Chen X.-B. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2009. -**362**, № 2. -Р. 325—330.
13. Qu Y., Ke Y., Lu S. et al. // J. Molec. Struct. -2005. -**734**, № 1—3. -Р. 7—13.
14. Neises B., Steglich W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1978. -**17**, № 7. -Р. 522—524.
15. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М.: Мир, 1972.
16. Желтвай И.И., Мешикова С.Б., Новикова Н.С. и др. // Журн. общ. химии. -2014. -**84**, № 10. -С. 1717—1724.
17. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 9. -С. 769—789.
18. Кононенко Л.И., Дробязко В.Н., Полуэктов Н.С. // Опт. и спектр. -1972. -**32**, № 2. -С. 312—316.
19. Li Q., Li T., Wu J. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 49. -Р. 12293—12296.
20. Barja B., Baggio R., Garland M.T. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -**346**. -Р. 187—196.
21. Cano-Raya C., Ramos M.D.F., Vallvey L.F.C. et al. // Appl. Spectr. -2005. -**59**, № 10. -Р. 1209—1216.

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

Поступила 25.06.2015

УДК 541.49+546.814

Е.Э.Марцинко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОНИЕВЫХ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ

Разработаны методики синтеза и получены в твердом виде ониеые бис(ксиларато)германаты с рядом органических молекул экзо-лигандов (L): никотиновой кислотой (Nic), амидом никотиновой кислоты (Nad), N,N-дифенилгуанидином (Dphg), 2-оксо-1-пирролидинилацетамидом (пирацетам, Pam), диантипирилметаном (Dam). Комплексы охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Предложены молекулярные формулы синтезированных соединений $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2] \cdot nH_2O$ (H_5Xylar — ксиларовая кислота) и схема строения бис(ксиларато)германатного аниона.

Ключевые слова: диоксид германия, ксиларовая кислота, ониеые соединения, комплексный анион.

ВВЕДЕНИЕ. Синтез и изучение ониеых соединений с комплексными металлсодержащими анионами и органическими катионами (протонированными внешнесферными либо экзо-лигандами) представляет собой интересную область исследований, поскольку почти все ониеые соединения обладают физиологической активностью, такие структуры входят в состав некоторых лекарственных средств, многих природных и биологически важных соединений, таких как бетаины, холин, ацетилхолин [1].

Так, при взаимодействии комплексных оксиэтилидендифосфонато- и бис(цитрато)- и тартратогерманатных кислот с некоторыми, в большинстве своем биологически активными, органическими молекулами были получены ониеые соединения, строение которых определено совокупностью физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ [2–5]. На примере бис(цитрато)германатов с никотиновой кислотой и дифенилгуанидином установлено, что замена экзо-лиганда не приводит к изменению комплексного аниона.

В результате проведенных ранее [6, 7] исследований комплексообразования диоксида германия с ксиларовой (триоксиглутаровой) кислотой H_5Xylar в воде методом спектрофотометрии с применением конкурирующего лиганда (салицилфлуорона) доказано существование в растворе координационных соединений кислотного характера различных составов в зависимости от исходной концентрации лиганда. Позднее, с участием автора, из систем $GeO_2(GeCl_4)$ — соль s- либо d-металла — ксиларовая кислота

удалось выделить в твердую фазу и установить структуру ряда гетерометаллических комплексов [8–10].

Цель настоящей работы — разработать методики синтеза ониеых координационных соединений из систем GeO_2 — ксиларовая кислота — органический экзо-лиганд и всесторонне охарактеризовать их.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использованы реактивы фирм Aldrich и Merck (99–99.5 %): GeO_2 , ксиларовая кислота (H_4Xylar), никотиновая кислота (Nic, $C_6H_5O_2N$), амид никотиновой кислоты (Nad, $C_6H_6ON_2$), N,N-дифенилгуанидин (Dphg, $C_{13}H_{13}N_3$), 2-оксо-1-пирролидинилацетамид (пирацетам, Pam, $C_6H_{10}O_2N_2$), диантипирилметан (Dam, $C_{23}H_{24}O_2N_4$).

Исходя из литературных данных [6], в водном растворе в области концентраций ксиларовой кислоты $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л с германием (IV) образуется комплексная кислота состава Ge : лиганд = 1:2. Поэтому при синтезе ониеых бис(ксиларато)германатов на первом этапе навески 2.092 г (0.02 моль) GeO_2 и 7.2 г (0.04 моль) ксиларовой кислоты вносили в 500 мл горячей воды, полученный прозрачный раствор (pH 1.5–2) упаривали на водяной бане до объема 100–мл (~4.5 ч). Затем в раствор (60–70 °C) вводили при постоянном перемешивании навеску одного из указанных органических веществ (L) в мольных соотношениях Ge : L = 1:2, 1:3, 1:4. Из растворов с мольным соотношением Ge : ксиларат : L = 1:2:2 (L = Nic (I), Nad (II), Dphg (III),

Т а б л и ц а 1

Брутто-формулы и элементный анализ комплексов I—V

Брутто-формулы	Найдено, %				Вычислено, %				Цвет
	Ge	C	N	H	Ge	C	N	H	
C ₂₂ H ₃₀ O ₂₂ N ₂ Ge (I)	9.70	35.30	3.65	3.99	9.72	35.36	3.75	4.02	Белый
C ₂₂ H ₃₀ O ₁₉ N ₄ Ge (II)	9.93	36.25	7.69	4.07	9.99	36.33	7.70	4.13	”
C ₃₆ H ₄₆ O ₁₈ N ₆ Ge (III)	8.02	46.80	7.82	9.01	7.87	46.82	9.10	4.99	”
C ₂₂ H ₃₈ O ₂₁ N ₄ Ge (IV)	9.38	34.30	7.29	4.90	9.47	34.44	7.30	4.96	”
C ₅₆ H ₆₆ O ₂₁ N ₈ Ge (V)	5.64	53.27	8.83	5.20	5.77	53.35	8.89	5.24	Желтый

Рам (IV), Дам (V)) в течение суток выпадали осадки комплексов I, II, III и V, а IV выделен при добавлении 100 мл этанола. Выход соединений I—V — 70–80 % от теоретического.

Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом C,N,H-анализаторе [11], содержание германия определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 2000 DV.

ИК-спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) комплексов в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик–Паулик–Эрдей. Скорость нагревания образцов — 10 град/мин, навеска образца — 150 мг, эталон — прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20–1000 °C.

Дифрактограммы соединений (рентгенофазовый анализ) записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK_α-излучением и Ni-фильтром.

По результатам элементного анализа (табл. 1) реализуется соотношение Ge : ксиларат : L = 1:2:2. Согласно данным рентгенофазового анализа комплексы I–IV оказались рентгеноаморфными, а V — кристаллическое соединение, с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных веществ (табл. 2).

В результате термогравиметрического анализа соединений I–V установлено, что их термоллиз сопровождается элиминацией в газовую фазу кристаллизационных молекул воды, экзо-лигандов, декарбоксилированием (в зависимости от экзо-лиганда меняется последовательность этих процессов и их температурный интервал), окислительной термодеструкцией и образовани-

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности комплекса V

d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
18.300	72	7.000	39	4.125	26
14.500	54	5.890	58	3.980	45
12.200	15	5.520	22	3.856	34
8.820	100	4.307	49	3.391	21

ем в качестве конечного продукта диоксида германия (табл. 3).

Одинаковый характер процессов, сопровождающих термическое разложение, свидетельствует об однотипном строении комплексов I–V. Некоторые, отмеченные выше, различия в термической устойчивости указывают на особенности кристаллической решетки реализующихся супрамолекулярных ансамблей. Структура последних меняется в зависимости от природы экзо-лиганда, его склонности к протонированию и образованию системы водородных связей.

Массив значений основных частот нормальных колебаний атомных группировок (ОН, СООН), полученный для ониевых соединений германия (IV) [2–5], а также литературные данные [12–14] позволили провести качественный анализ ИК-спектров синтезированных комплексов.

В ИК-спектрах соединений I–V отсутствует высокочастотная полоса валентных колебаний спиртовой гидроксогруппы в области 3590–3650 см⁻¹, при этом присутствует ν(C–O), характерная для алколюлятов (табл. 4) [12]. С учетом того, что в молекуле ксиларовой кислоты имеются три гидроксогруппы, сделан вывод, что все они де-

Т а б л и ц а 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I—V

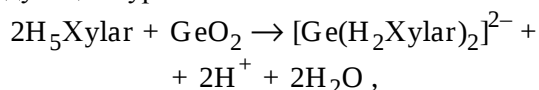
Комп- лекс	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	$-n\text{H}_2\text{O}$			$-(xL + m\text{CO}_2)$			Термодеструкция		GeO_2 (остаток)	
	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (ДТА)	$\Delta m, \%$ (ТГ)	$\Delta m, \%$ (Р*)	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (ДТА)	$\Delta m, \%$ (ТГ)	$\Delta m, \%$ (Р)	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (ДТА)	$\Delta m, \%$ (ТГ)	$m, \%$ (ТГ)	$m, \%$ (Р)
I	50–190, 100↓	9.38, $n=4$	9.64	200–320, 260↓	56.44 $x=2, m=4$	56.52	320–600, 540↑	18.94	13.99	14.00
II	60–180, 100↓	7.5, $n=3$	7.43	190–360, 280↓	58.10 $x=2, m=4$	57.54	750–950, 850↑	1.25	”	”
III	50–180, 100↓	8.13, $n=4$	7.80	190–380, 240↓	45.70, $x=2$	45.77	360–620, 540↑	11.50	14.77	14.39
IV	60–138, 100↓	7.03, $n=3$	7.04	380–650, 600↑	19.00, $m=4$	19.07	710–870, 850↑	8.13	”	”
V	70–150, 100↓	4.29, $n=3$	4.17	140–280, 210↓	11.31, $m=2$	11.48	780–870, 850↑	15.80	11.37	11.34
				280–430, 340↑	48.47 $x=2, m=2$	48.53	430–1000, 960↑	19.80	13.39	13.56
				160–240, 230↓	6.99, $m=2$	6.98				
				240–400, 330↑	61.45, $x=2$	61.68	460–690, 600↑	12.50	8.54	8.30
							710–900, 870↑	6.23	”	”

* Р — рассчитанное значение.

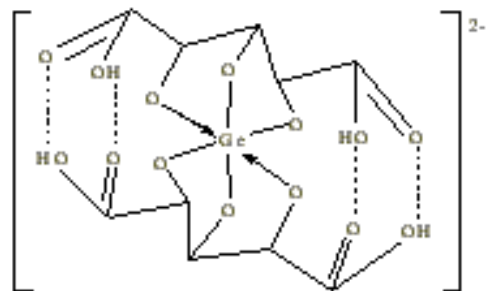
протонированы и связаны с Ge(IV). Это нашло подтверждение в появлении полос валентных колебаний $\nu(\text{Ge}-\text{O})$: 669, 676, 695, 682, 696 cm^{-1} для I–V соответственно [13].

Известно, что карбоновые кислоты даже в газовой фазе благодаря сильным водородным связям существуют в виде димеров, для которых, в отличие от мономеров, характерна более низкочастотная полоса $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, а также ряд полос в области 3000–2500 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ и 1420, 1300–1200 cm^{-1} , обусловленных взаимодействием $\delta(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ димеров [14]. Из табл. 4 видно, что в ИК-спектрах соединений I–V присутствует набор полос, характерных для COOH димеризованных молекул. В отличие от II–V в комплексе с никотиновой кислотой (I) наблюдается также и полоса $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1734 \text{ cm}^{-1}$ свободной COOH -группы Nic.

Исходя из вышеизложенного, реакция комплексообразования может быть представлена следующим уравнением:



а комплексному аниону соответствует следующая схема строения:



Выделяющиеся в процессе образования комплексов протоны связываются с внешнесферными лигандами. В соединениях I, II протонируется атом азота гетероцикла Nic и Nad, на что указывает повышение частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ кольца в ИК-спектрах комплексов I, II и сохранение в II полосы $\delta(\text{NH}_2) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ амидной группы. В ИК-спектре комплекса III по сравнению со спектром Dphg присутствует полоса деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2^+) = 1577 \text{ cm}^{-1}$, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH экзо-лиганда. В спектре IV об-

Т а б л и ц а 4

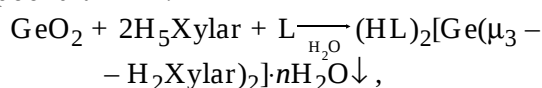
Результаты анализа ИК-спектров комплексов I–V

Комп-лекс	Полоса, см ⁻¹	Примечание
Группа $\geq\text{C}-\text{OH}$		
I—V	—	Отсутствует узкая интенсивная полоса несвязанной OH-группы
I	1066	Полоса $\nu(\text{C}-\text{O})$, характерная для алкоколятов
II	1067	
III	1074	
IV	1068	
V	1076	
Группа $-\text{COOH}$		
I	2875–2525	Группа небольших полос, наиболее высокочастотная, вызвана $\nu(\text{OH})$, остальные — составные частоты; характерна для димеров
II	3073–2687	
III	3000–2800	
IV	3041–2900	
V	3060–2800	
I	1676	Сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, характерная для димеров
II	1670	
III	1660	
IV	1666	
V	1678	
I	1375; 1273	Обе обязаны взаимодействию между плоскими деформационными O–H- и валентными C–O-колебаниями димеров
II	1400; 1326	
III	1430; 1331	
IV	1402; 1333	
V	1400; 1310	
I	944	Широкая полоса, средней интенсивности. Неплоскостные деформационные колебания O–H-димера
II	944	
III	940	
IV	947	
V	929	

наружена полоса при 1695 см^{-1} , характеризующая валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца, что с большой долей вероятности можно расценить как результат протонирования кислорода этой группы. В комплексе V в качестве органического катиона выступает протонированный диантипирилметан, образующийся в кислых средах и являющийся однозарядным гидрофобным катионным противоионом, его протонирование проходит

по кислороду карбонильных групп [15].

Таким образом, в синтезированных ониевых соединениях бис(ксиларато)германатный анион содержит дважды протонированную форму лиганда $\text{H}_2\text{Xylar}^{3-}$ с димеризованными COOH -группами, в нем октаэдрический полиэдр германия реализуется только за счет связей с кислородами депротонированных гидроксогрупп без участия карбоксильных:



где L=Nic, Nad, Dphg, Pam, Dam.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методики синтезу та отримано в твердому стані онієві біс(ксиларато)германати з низкою органічних молекул екзо-лігандів (L): нікотиновою кислотою (Nic), амідом нікотинової кислоти (Nad), N,N-дифенілгуанідином (Dphg), 2-оксо-1-піролідінілацетамідом (пірацетам, Pam), діантипірилметаном (Dam). Комплекси охарактеризовано методами елементного та рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії. Запропоновано молекулярні формули синтезованих сполук $(\text{HL})_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_5Xylar — ксиларова кислота) і схема будови біс(ксиларато)германатного аніона.

Ключові слова: діоксид германію, ксиларова кислота, онієві сполуки, комплексний аніон.

SUMMARY. The optimal conditions for the isolation onium bis(xylarato)germanates with organic exo-ligands (L — nicotinic acid, nicotinamide, diphenylguanidine, 2-oxo-1-pyrrolidinylacetamide, diantipyrylmethane) have been determined and synthesized for the first time. The resulting coordination compounds were characterized by methods of elementary and X-Ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy. The molecular formulas synthesized compounds $(\text{HL})_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_5Xylar — xylaric acid) and scheme of bis(xylarato)germanates anion structure have been proposed.

Keywords: germanium dioxide, xylaric acid, onium compounds, complex anion.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. Органическая химия. Ч. III, IV. -М: Прометей, 2012.
2. Сейфуллина И.И., Маринко Е.Э., Александров Г.Г. и др. // Журн. неорганической химии. -2004. -**49**, № 6. -С. 928—937.
3. Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Миначева Л. Х.

- и др. // Там же. -2006. -**51**, № 12. -С. 2010—2017.
4. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. // Там же. -2007. -**52**, № 4. -С. 550—555.
5. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2008. -**53**, № 11. -С. 1814—1822.
6. Сейфуллина И.И., Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф. // Журн. общ. химии. -1975. -**45**, № 7. -С. 1311—1314.
7. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, №12. -С. 3256—3260.
8. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 2. -С. 228—234.
9. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // Там же. -2012. -**57**, № 3. -С. 393—400.
10. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // Там же. -2013. -**58**, № 2. -С. 187—194.
11. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.
13. Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Юнусходжаев А.Н., Харитонов Ю.Я., Дусматов А.Ф. // Журн. неорган. химии. -1989. -**34**, № 5. -С. 1236—1240.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 22.04.2015

УДК 546.814

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

СВОЙСТВА НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК SnO_2 ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Изучен механизм изменения электропроводности G пленок из нанокристаллов SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$), синтезированных в нитратном расплаве. Характер поведения электропроводности (G) при взаимодействии SnO_2/M с парами этанола, бутанола, ацетона при 200°C можно объяснить в рамках простой модели пленки SnO_2 : пленка сформирована из зерен SnO_2/M и межзеренной области (в основном допант M), в газовой реакции преимущественно участвует один тип активных центров SnO_2 , поведение G формирует межзеренная область как зона газовой реакции.

Ключевые слова: SnO_2 , толстые пленки, газовый сенсор.

ВВЕДЕНИЕ. Величина электропроводности G поликристаллических пленок SnO_2 чувствительна к составу адсорбированных газов и удельной плотности их молекул на поверхности SnO_2 . Обычно измеряемыми в эксперименте параметрами, характеризующими адсорбционную и реакционную способность газов, являются стационарная (установившаяся) величина электропроводности G_c пленки SnO_2 , время ее установления t_c и время восстановления t'_c величины G на воздухе (G_0) при отсутствии в нем активного газа. В эксперименте измеряют значения, соответствующие $0.9G_c$ и $0.9G_0$, которым отвечают времена $\tau_{\text{res}} = 0.9t_c$ и $\tau'_{\text{res}} = 0.9t'_c$.

Важным для понимания кинетики адсорбции (десорбции) газов-восстановителей и их реакций с молекулами кислорода, адсорбированными на SnO_2 из воздуха, являются параметры переходного процесса — изменение G во времени (графики G, t) при взаимодействии пленки SnO_2 с газами. Однако при анализе опытных данных графики переходного процесса G, t обычно не рассматриваются (см., например, обзоры [1, 2]), хотя по ним можно определить такие важные данные, как время начала реакции t_0 , когда температуры газа и пленки будут одинаковы, и время релаксации процесса адсорбции τ_a . Величины $G_0, G_c, \tau_{\text{res}}, \tau'_{\text{res}}$, как и t_0, τ_a , характеризуют кинетику газового взаимодействия на пленке SnO_2 и существенно зависят от электрофизических свойств широкозонного полупроводни-

ка n -типа SnO_2 . Собственная электропроводность G_i изучаемой нами пленки SnO_2 , то есть нелегированного SnO_2 , целиком определяется концентрацией кислородных вакансий V_o^+ [1], то есть дефектностью его структуры. Величина G_i зависит от размера частиц d SnO_2 , их микроstructures и морфологии. Все эти параметры можно изменить при допировании SnO_2 платиновыми металлами и оксидами d -металлов [1]. Указанные физико-химические параметры также существенно зависят от метода синтеза порошков SnO_2 [1, 2].

Нами был предложен [3–5] метод синтеза нанокристаллических фаз SnO_2 и их допированных модификаций в расплавах неорганических солей. Этот метод сохраняет все преимущества жидкофазного синтеза и при этом позволяет организовывать кристаллизацию тугоплавкого оксида при невысоких температурах, исключив из процесса термообработку при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Метод позволяет получить в значительной степени монодисперсные SnO_2 и его допированные образцы — как твердые растворы с допантом, так и нанокомпозиты. Последние очень чувствительны к адсорбции активных газов, поскольку она преобладает на межзеренной границе, которая и определяет электропроводность пленки SnO_2 . Для пленок из порошков SnO_2 , синтезированных в расплавах, еще недостаточно опытных данных для построения корреляционных зависимостей алгоритм синтеза—параметры газо-

чувствительных свойств электропроводности G пленки SnO_2 .

Такие данные нужны и для построения моделей, связывающих кинетику газовых реакций на SnO_2 с параметрами G , и для целенаправленного подбора сенсорных материалов, селективных к целевым реакциям.

Анализ зависимостей G , t лучше проводить на примере взаимодействия SnO_2 с газами-восстановителями, для которых газовая чувствительность S пленок SnO_2 наиболее эффективна. Методически самые удобные газовые объекты для пленок SnO_2 — пары этанола и ацетона, в случае которых можно с достаточной для анализа точностью приготовить газозвоздушные смеси с содержанием этанола (ацетона) от 0.1 ppm.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Порошки $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ получали путем взаимодействия $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с расплавами на основе KNO_3 при 450 °C. Sb добавляли в SnO_2 для увеличения электропроводности нанокристаллов. Для получения допированных порошков SnO_2/M прекурсоры допантов добавляли в расплав KNO_3 ($\text{M} = \text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) или синтезированные в расплаве порошки пропитывали растворами PdCl_2 и HPtCl_4 с последующим восстановлением их до металлов. Для изучения морфологии, микроструктуры, химического и фазового составов использовали электронные микроскопы JEOL JEM 2100 (ТЭМ) и JEOL JSM 6060 (СЭМ) с их модулями для элементного анализа, а также дифрактометр ДРОН-4. Пленки SnO_2/M синтезировали по технологии screen printing. Тестирование пленок SnO_2/M газами выполняли на стенде с контролируемой температурой и составом газовой среды в кварцевой кювете с пленкой SnO_2/M . Электропроводность G пленки измеряли с помощью мультиметра UT61E с выводом результатов на компьютер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Возьмем за основу рассмотрения модель пленки из работы [6]. Здесь пленка SnO_2 структурно сформирована ленточками из зерен SnO_2 с перемычками (межзеренная область) из похожего материала. В случае введения допанта M в кристалл SnO_2 возможно образование двух типов структур SnO_2/M : твердого раствора компонента M в SnO_2 ($\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$) или нанокompозита (SnO_2/M). В первом случае G обуславливается электронной проводимостью объема, во втором G определя-

ет граница раздела зерен. Известно, что именно электрофизические свойства границы зерен весьма чувствительны к газовым реакциям. Поэтому свойства G нанокompозитов SnO_2 как перспективных газочувствительных материалов для сенсоров широко изучаются в последние годы, особенно, вклад межзеренной области в величину G . Объекты исследования данной работы являются нанокompозитами [4, 5], поэтому при рассмотрении измеренных G внимание будет обращено на область границы зерен. Считается [1, 6], что центрами адсорбции молекул газа на SnO_2 являются ионы O_2^- , O^- и O^{2-} . Для упрощения задачи будем принимать во внимание только один тип центров.

Тогда, следуя результатам работ [7, 8] и принимая во внимание изложенное выше, попытаемся в рамках обозначенной упрощенной модели пленки SnO_2/M рассмотреть наши экспериментальные данные для образцов SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$).

На примере поликристаллической пленки SnO_2 можно рассмотреть механизм формирования зависимости G , t .

Уравнение для скорости изменения плотности адсорбированных молекул ацетона на поверхности кристалла SnO_2 согласно [7] можно представить как:

$$N_{\text{в}}(t) = N_{\text{вс}}[1 - \exp(-t/\tau_a)] \quad \text{при} \quad (1)$$

$$\tau_a = \left[\alpha P \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{kT}\right) + \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где τ_a — время релаксации процесса адсорбции; E_{ads} и E_{des} — энергии активации процессов адсорбции и десорбции молекул ацетона; P — его парциальное давление; α и ν — некие кинетические постоянные для газа.

Следуя анализу работы [8], выражение (2) для τ_a можно переписать в более удобном для вычислений виде:

$$\tau_a = \frac{\nu^{1/2} \exp[E_{\text{des}}/2kT]}{rP^{1/2} + 1}. \quad (3)$$

Для нестационарной электропроводности $G(t)$ и одного типа адсорбционных центров выражение (3) приводится к виду [8]:

$$\frac{\Delta G(t)}{G_0} = \frac{\Delta G_c}{G_0} \left[t - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) пригодно для анализа экспериментальных графиков $G(t)$ в форме:

$$\ln M_G = t/\tau_a, \quad (5)$$

где $M_G = \Delta G_c / [\Delta G_c - \Delta G(t)]$. (6)

Из наклона графика $\ln M_G, t$ можно получить время релаксации τ_a , а из пересечения его с абсциссой — t_0 , то есть время, за которое температура поступившего газа становится равной температуре пленки SnO_2 .

Примеры графиков $\ln M_G, t$, результаты обработки их (значения t_0, τ_a) и графиков G, t (значения $\tau_{\text{res}}, \tau_{\text{rec}}$) для пленок SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) представлены на рис. 1–3 и в таблице. Для этанола получены графики $\ln M_G, t$, подобные показанным на рис. 1, 2 для ацетона. Высокая концентрация паров ацетона (этанола) выбрана с целью обеспечить заполнение всех активных центров газовой реакции на поверхности кристаллов SnO_2/M .

По форме графиков $\ln M_G, t$ (рис. 1–3) мы наблюдаем два вида взаимодействия паров ацетона на поверхности пленки SnO_2/M . В первом случае (рис. 1) преобладает один тип центров. Это подтверждается линейностью графиков $\ln M_G, t$, построенных по нашим данным для

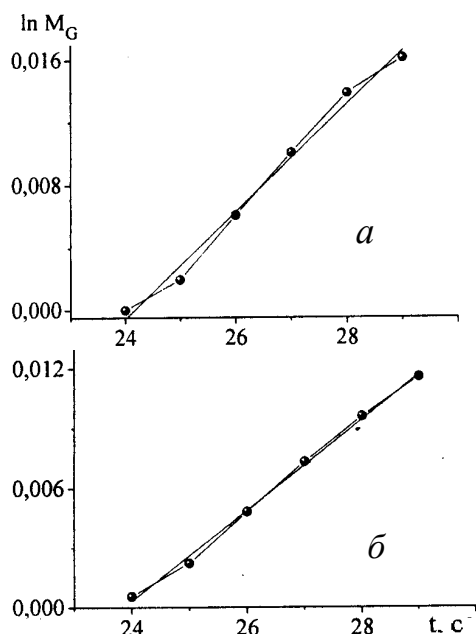


Рис. 1. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленок состава $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ (а) и $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\%$ ат. Pd (б) при 200°C в присутствии паров ацетона концентрацией 350 ppm.

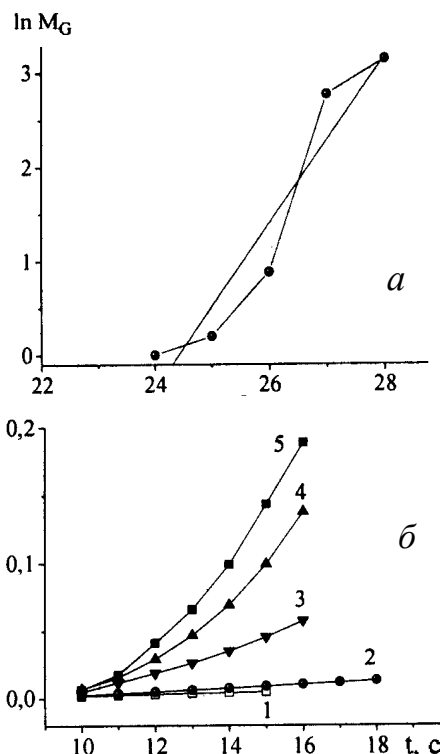


Рис. 2. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленок состава $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\%$ ат. Pt (а) и $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/1\%$ мол. Co_3O_4 (б) при 200°C в присутствии паров ацетона концентрацией 350 ppm (а) и 5 (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 350 (5) ppm (б).

пленок SnO_2 и SnO_2/Pd . Для Pd этими центрами будут ионы O^- , которые генерируют поверхностные атомы Pd по механизму диссоциативной адсорбции молекул O_2 [4], а для чистого SnO_2 центрами могут быть кислородные вакансии V_O^+ , всегда присутствующие в SnO_2 и обеспечивающие его собственную электронную проводимость [1]. У допантов Pt, MoO_3 , Co_3O_4 возможно возникновение сразу нескольких активных центров. Для Pt, помимо ионов O^{2-} , O_2^- , эту функцию выполняют различные поверхностные OH-группы. В MoO_3 [5] и, по-видимому, в Co_3O_4 к ним добавляются продукты взаимодействия ионов молибдена и кобальта с кислородными вакансиями V_O^+ в SnO_2 . Таким образом, только на примере SnO_2 и SnO_2/Pd мы получаем один тип центров. В случае других допантов (рис. 2, 3) наличие нескольких центров реакции приводит к нелинейности графиков $\ln M_G-t$.

Отдельных комментариев требуют параме-

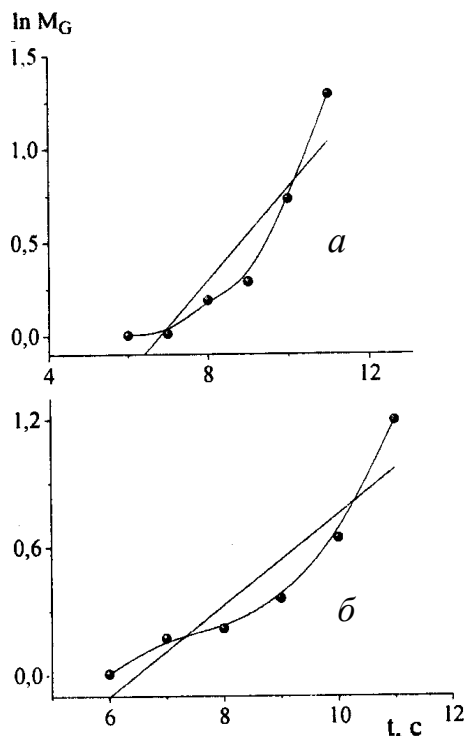


Рис. 3. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленки состава $\text{SnO}_2/0.2\% \text{ат. Pd} + 1\% \text{мол. MoO}_3$ при 200°C в присутствии паров ацетона (а) и этанола (б) концентрацией 552 ppm.

тры $t_0, \tau_a, \tau_{\text{res}}, \tau_{\text{rec}}$ представленные в таблице. Так, время начала газовой реакции t_0 близко по величине для всех пленок и, по-видимому, определяется параметрами процесса тепломассопереноса в кювете с пленкой SnO_2/M . Они во время всех измерений были одинаковыми. Отклоне-

Значения параметров $t_0, \tau_a, \tau_{\text{res}}, \tau_{\text{rec}}$ (в с) при 200°C для пленок SnO_2/M разного состава

Состав пленки	Газ	t_0	τ_a	τ_{res}	τ_{rec}
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$	Eth*	27	580	64	118
	Acet*	24	260	65	68
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\% \text{ат. Pd}$	Eth	24	252	60	15
	Acet	22	81	59	10
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\% \text{ат. Pt}$	Eth	32	168	49	143
	Acet	25	26	7	45
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/1\% \text{мол. Co}_3\text{O}_4$	Eth	9	1150	90	117
	Acet	17	2000	80	70

* Eth — этанол, Acet — ацетон (концентрация 350 ppm).

ние величин t_0 для пленок с Pt и Co_3O_4 вызвано большой ошибкой определения t_0 по нелинейным графикам $\ln M_G, t$.

На примере ацетона видно (таблица) влияние допантов на кинетику газовой реакции: Pt улучшает кинетику адсорбции и газовой реакции (самые малые $\tau_a, \tau_{\text{res}}$), Pd увеличивает поверхностную плотность основного реагента — атомарного кислорода. Оксиды молибдена и кобальта формируют лишь универсальные центры реакций окисления, которые не обязательно селективны к изучаемым в данной работе парам.

При малых концентрациях паров ацетона над пленкой $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ можно наблюдать линейность графиков $\ln M_G, t$, то есть участие в газовой реакции одного типа центров (рис. 2, б, 5–10 ppm). Это, возможно, характерные для SnO_2 вакансии V_O^+ , концентрация которых уменьшилась из-за взаимодействия их с ионами кобальта. При увеличении концентрации ацетона в реакцию вступает все многообразие центров и графики $\ln M_G, t$ становятся нелинейными.

Остается невыясненным вопрос о резком (в 10–15 раз) увеличении электропроводности газами в случае пленок $\text{SnO}_2/0.2\% \text{ат. Pd} + 1\% \text{мол. MoO}_3$.

ВЫВОДЫ. Простая модель изменения электропроводности G толстой пленки SnO_2 позволяет решить две важные задачи. Первую (теоретическую) — о характере влияния условий синтеза нанокристаллов SnO_2 и типа допанта на кинетику взаимодействия газа-восстановителя с их поверхностью, а также о составе активных поверхностных центров. Вторую (прикладную) — о возможностях формирования в процессе синтеза как активных центров, так и динамики сенсорного отклика. Рассмотренная модель подтверждается полученными экспериментальными данными в случае пленок, в которых предположительно работает один тип центров — ионы O^- (SnO_2 и SnO_2/Pd), и не согласуется с данными для поверхностей со стандартными катализаторами окисления низкомолекулярных спиртов и кетонов (SnO_2/Pt , $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$), которые активируют множество различающихся центров (например, ионы $\text{O}^{2-}, \text{O}_2^-, \text{O}^-$).

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм зміни електропровідності G плівок із нанокристалів SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$), синтезованих у нітратному розплаві. Характер поведінки G при взаємодії SnO_2/M з парами етанолу, бутанолу, ацетону при 200°C можна пояснити в рамках простої моделі плівки SnO_2 : плівка сформована із зерен SnO_2/M та міжзернової ділянки (здебільшого допанта M), у газовій реакції переважно приймає участь один тип активних центрів SnO_2 , поведінку G формує міжзернова ділянка як зона газової реакції.

Ключові слова: SnO_2 , товсті плівки, газовий сенсор.

SUMMARY. The change mechanism of electroconductivity G of films based on SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) nanocrystals, synthesized in nitrate melt has been studied. The G behavior pattern under interaction of SnO_2/M with ethanol, butanol, acetone vapor at 200°C can be explained within the framework of simple model of SnO_2 film: film is formed of SnO_2/M grains and intergranular region (mainly dopant M), primarily one type of SnO_2 active sites take part in gas

reaction, G behavior is formed by intergranular region as the gas reaction zone.

Keywords: SnO_2 , thick film, gas sensor.

ЛИТЕРАТУРА

1. Korotcenkov G. // *Sensors and Actuators B*. -2005. -**107** (1). -Р. 209—232.
2. Korotcenkov G., Cho B.K. // *Progress in Crystal Growth*. -2012. -**58**. -Р. 167—208.
3. Малеваний С.М., Генкина Е.А., Панов Э.В. // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 3. -С. 11—15.
4. Панов Э.В., Милованова О.И., Малеваний С.М., Генкина Е.А. // *Химия, физика и технол. повер-хности*. -2014. -**5**, № 3. -С. 309—316.
5. Панов Э.В., Милованова О.И., Малеваний С.М. // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 5. -С. 47—53.
6. Barsan N., Koziej D., Weimar U. // *Sensors and Actuators B*. -2007. -**121**. -Р. 18—35.
7. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. -М.: Наука, 1991.
8. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимов В.И. и др. // *Физика и техника полупроводников*. -2006. -**40**, № 5. -С. 724—729.

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

Поступила 27.08.2015

УДК 541.135.4

Р.М.Гусейнов, Х.М.Махмудов, Р.А.Раджабов, З.Н.Бахмудкадиева, З.А.Зайнутдинова

ГРАНИЦА БЛОКИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД—ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ХРОНОАМПЕРО- И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ ЗАРЯЖЕНИЯ

Методом операционного импеданса исследована кинетика процесса заряжения границы блокированный (инертный) электрод—твердый электролит в хроноамперометрическом (импульсном потенциостатическом) и хронопотенциометрическом (импульсном гальваностатическом) режимах в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов электрохимически активных частиц. В расчетах применяется диффузионная модель, предложенная Джекобсоном и Вестом, справедливая для относительно больших времен заряжения рассматриваемой границы.

Ключевые слова: твердый электролит, блокированный электрод, операционный импеданс, двойной электрический слой, эквивалентная электрическая схема.

ВВЕДЕНИЕ. Граница блокированный электрод—твердый электролит исследовалась нами и ранее в различных режимах заряжения: в гальванодинамическом и потенциодинамическом [1], в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом [2], а также в гальваногармоническом [3].

В работах [1–3] нами анализируется случай замедленной диффузии и адсорбции-десорбции одного сорта электрохимически активных частиц, а именно дефектов жесткой части решетки твердого электролита (например, ионов иода Γ в твердом электролите Ag_4RbI_5). Однако в твердых электролитах типа $\alpha\text{-AgI}$, Ag_3SI , Ag_4RbI_5 (то есть синтезированных на основе $\alpha\text{-AgI}$) в качестве электрохимически активных могут выступать два сорта частиц — как ионы Γ , так и молекулярный иод I_2 . Механизм аналогичных реакций рассмотрен в работе [4]. Ввиду важности этих электрохимических реакций при работе ионисторов на основе ТЭЛ в настоящей статье мы анализируем процесс заряжения ДЭС на границе блокированный электрод—ТЭЛ в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов частиц. При этом следует рассматривать процесс заряжения в отдельности для двух временных интервалов — для области относительно “малых” времен и для области относительно “больших” времен заряжения рассматриваемой границы. В первом случае наиболее подходящей эквивалентной электрической схемой является релаксационная модель, предложенная Графовым–Укше–Букун [4], а в случае относительно

“больших” времен заряжения (или малых частот переменного тока) наиболее удобной для анализа нам представляется диффузионная модель Джекобсона–Веста [5]. В настоящей статье рассматривается случай процесса заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ для области относительно “больших” времен. Случай же относительно “малых” времен заряжения исследуемой границы будет рассмотрен нами позже.

Подобные исследования позволяют установить механизм кинетических явлений, протекающих в реальных электрохимических системах, таких как химотронные приборы, а в конечном итоге способствуют повышению эффективности работы электрохимических приборов, функционирующих на основе твердых электролитов и работающих в различных режимах их эксплуатации. В этом заключается актуальность и цель таких исследований.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. Хроноамперометрический режим. Относительно “большие” или “малые” времена в каждом конкретном случае определяются значениями параметров применяемой в расчетах эквивалентной электрической схемы, а именно величиной постоянной условной RC -ячейки, где R и C — соответственно суммарные значения активного сопротивления и емкости. Произведенный нами специальный расчет параметров эквивалентной электрической модели Джекобсона–Веста приводит к величине постоянной ячейки RC , равной 37 мкс, где $R_{\text{общ}} = 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а $C_{\text{общ}} = 18.57 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$. Следовательно

но, нижняя граница относительно “больших” времен начинается с 37 мкс.

Поскольку диффузионный импеданс Варбурга Джекобсон и Вест предлагают представить в виде последовательно соединенных активного сопротивления R_r и емкости C_r [5], то эквивалентная электрическая ячейка, включающая границу блокированный электрод—ТЭЛ, в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов электрохимически активных частиц может быть представлена в виде схемы (рис. 1). Необходимо подчеркнуть, что идея представления импеданс Варбурга в виде последовательного соединения активного сопротивления и емкости первоначально принадлежала Б.М. Графову и Е.А. Укше [6].

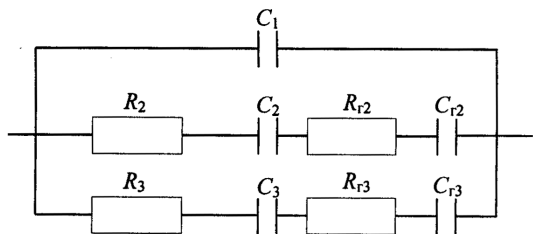


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с границей блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с моделью Джекобсона–Веста для относительно “больших” времен заряжения.

Структурные элементы схемы рис. 1 означают: C_1 — емкость адсорбции-десорбции, обусловленная основными ионами ТЭЛ (ионами проводимости, например, ионами Ag^+ в твердом электролите Ag_4RbI_5); R_2 и C_2 , R_3 и C_3 — соответственно сопротивление и емкость адсорбции-десорбции дефектов жесткой решетки ТЭЛ 1-го и 2-го сортов; R_{r2} и C_{r2} , R_{r3} и C_{r3} — сопротивление и емкость, обусловленные геометрией электродов (в случае сферического или цилиндрического типа) для дефектов 1-го и 2-го сортов соответственно.

Вычисленный нами операционный импеданс ячейки, изображенной на рис. 1, может быть представлен выражением:

$$Z(p) = \frac{p^2 k + pn + d}{p(p^2 a + pb + c)}, \quad (1)$$

где $a = C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}$;
 $b = C_1(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + C_1(C_{r2} + C_2) \cdot$

$$\begin{aligned} & \cdot (R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} + C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3} + \\ & + C_3C_{r3}(R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}; \\ c &= C_1(C_{r2} + C_2)(C_{r3} + C_3) + C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + \\ & + C_3C_{r3}(C_{r2} + C_2); \\ k &= (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ n &= (R_2 + R_{r2})C_2C_{r2}(C_{r3} + C_3) + (C_{r2} + C_2) \cdot \\ & \cdot (R_3 + R_{r3})C_3C_{r3}; \\ d &= (C_{r2} + C_2)(C_{r3} + C_3). \end{aligned}$$

В хроноамперометрическом (импульсном потенциостатическом) режиме $\varphi(t) = \text{const}$, оператор потенциала по Лапласу $\varphi(p) = \varphi/p$. По определению операторный ток $i(p) = \varphi(p)/Z(p)$, поэтому, подставляя в последнее соотношение значения $Z(p)$ и $\varphi(p)$, получим:

$$i(p) = \frac{\varphi(p^3 a + p^2 b + cp)}{p(kp^2 + np + d)} = \frac{\varphi(p^2 a + bp + c)}{kp^2 + np + d}. \quad (2)$$

Разделим все члены в выражении (2) на постоянную k и тогда оно принимает вид:

$$i(p) = \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'}, \quad (3)$$

где $a' = a/k$; $b' = b/k$; $c' = c/k$; $n' = n/k$; $d' = d/k$.

Выражение (3) как дробно-рациональное разложим на сумму простейших дробей:

$$i(p) = \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'} = \frac{d_1}{p - m_1} + \frac{d_2}{p - m_2}, \quad (4)$$

где m_1 и m_2 — корни (нули) характеристического уравнения второй степени $p^2 + n'p + d' = 0$, равные $-n'/2 \pm \sqrt{(n'/2)^2 - d'}$.

В соответствии с уравнением Виета [7] относительно корней квадратного уравнения m_1 и m_2 можно написать два следующих соотношения:

$$m_1 + m_2 = -n'; \quad (5)$$

$$m_1 m_2 = d'. \quad (6)$$

Для определения коэффициентов d_1 и d_2 соотношение (4) приведем к следующему виду:

$$\begin{aligned} i(p) &= \frac{\varphi(a'p^2 + b'p + c')}{p^2 + n'p + d'} = \\ &= \frac{p(d_1 + d_2) - d_1 m_2 - d_2 m_1}{(p - m_1)(p - m_2)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Приравниванием множителей при одина-

ковых степенях p в числителях слева и справа в соотношении (7) получим систему уравнений для определения коэффициентов d_1 и d_2 [8]:

$$d_1 + d_2 = b'; \quad (8)$$

$$-d_1 m_2 - d_2 m_1 = c'. \quad (9)$$

Путем решения системы уравнений (8) и (9) и с учетом соотношения (5) находим значения коэффициентов d_1 и d_2 :

$$d_1 = \frac{(c' - m_1 b') \Delta \phi}{-(m_1 + m_2)} = \frac{(c' - m_1 b') \Delta \phi}{n'}; \quad (10)$$

$$d_2 = \frac{(c' - m_2 b') \Delta \phi}{-(m_1 + m_2)} = \frac{(c' - m_2 b') \Delta \phi}{n'}. \quad (11)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [9] можно выполнить почленный переход выражения (4) в пространство оригиналов, в результате чего получим для тока заряжения рассматриваемой границы соотношение:

$$i(t) = d_1 \exp(-m_1 t) + d_2 \exp(-m_2 t). \quad (12)$$

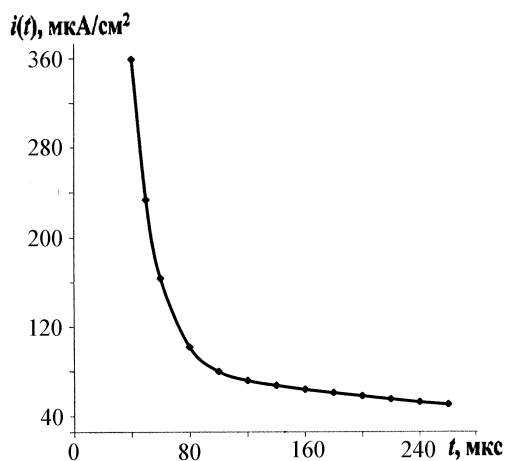


Рис. 2. Зависимость тока от времени для относительно «больших» времен заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с моделью Джекобсона—Веста (значения параметров приведены в тексте).

На рис. 2 представлен график зависимости тока заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ от времени, построенный при следующих значениях удельных параметров эквивалентной электрической схемы, приведенной на рис. 1:

$$C_1 = 2 \cdot 10^{-6}; C_2 = 40 \cdot 10^{-6}; C_{r2} = 10 \cdot 10^{-6}; \\ C_{r3} = 15 \cdot 10^{-6}; C_3 = 20 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2;$$

Т а б л и ц а 1

Временная зависимость составляющих тока и суммарного тока заряжения (мкА/см²) границы блокированный электрод—ТЭЛ в соответствии с уравнением (13)

$t, \text{ мкс}$	$i_1(t) = d_1 \exp(-m_1 t)$	$i_2(t) = d_2 \exp(-m_2 t)$	$i_{\Sigma}(t) = i_1(t) + i_2(t)$
40	83.97	275.09	359.06
50	82.32	151.04	233.36
60	80.697	82.80	163.497
80	76.76	24.87	101.63
100	73.01	6.67	79.68
120	69.46	2.12	71.58
140	66.73	0.60	67.33
160	63.47	0.30	63.77
180	59.74	0	59.74
200	58.01	0	58.01
220	55.18	0	55.18
240	52.49	0	52.49
260	50.43	0	50.43

$$R_2 = 0.08; R_{r2} = 2; R_{r3} = 30; R_3 = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2; \\ S_{\text{эл}} = 1 \text{ см}^2; \Delta \phi = 0.005 \text{ В}; \\ d_1 = 91.9; d_2 = 3033 \text{ мкА/см}^2; \\ a' = 1.995 \cdot 10^{-6}; b' = 0.625; c' = 26.04 \cdot 10^2; \\ d' = 14.022 \cdot 10^7; n' = 62.429 \cdot 10^3; \\ m_1 = -2.32 \cdot 10^3; m_2 = -60.08 \cdot 10^3.$$

Уравнение (12) с учетом значений всех входящих в него параметров принимает вид:

$$i(t) = 91.9 \exp(-2.32 \cdot 10^3 t) + \\ + 3033 \exp(-60.08 \cdot 10^3 t) \text{ мкА/см}^2. \quad (13)$$

Поскольку логарифм суммы не равен сумме логарифмов, то зависимость $i(t)$ в соответствии с уравнением (13) нельзя представить в виде $\lg(t) - t$ для всей области времен. Однако разделение составляющих тока $i_1(t)$ и $i_2(t)$ можно производить для области «больших» времен, когда вторая составляющая тока при «больших» временах стремится к нулю. Разделение составляющих тока становится возможным из-за большой разницы в значениях корней квадратного уравнения, то есть m_1 и m_2 . В частности, в нашем случае, как это видно из табл. 1, значение второй составляющей тока заряжения становится равным нулю при $t = 180$ мкс и весь ток, протекающий через ячейку, при $t > 180$ мкс обусло-

влен первой составляющей тока $i_1(t)$. Поэтому прямолинейный участок зависимости $i(t)-t$ (рис. 2) может быть построен в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (14), как это и сделано на рис. 3.

$$\lg i_1(t) = \lg d_1 - m_1 t / 2.3. \quad (14)$$

По данным рис. 3 произведена оценка параметра m_1 как тангенса угла наклона прямой. Полученное значение $m_1 = 2300$ близко к теоретическому $m_1 = 2320$, вычисленному по квадратному уравнению $p^2 + n' p + d' = 0$. Что касается параметра d_1 , то его значение в соответствии с уравнением (14) может быть определено как величина отсечки на оси токов при $t=0$ (рис. 3). Найденное значение d_1 близко к теоретическому $d=92$ мкА/см², что свидетельствует о практически полном разделении токов $I_1(t)$ и $I_2(t)$ при временах заряжения границы, превышающих 140 мкс (табл. 2).

Полученная зависимость тока от времени в виде соотношения (12) функционально отличается от соответствующего выражения для тока в случае замедленной диффузии и адсорбции-десорбции одного сорта частиц [2] наличием дополнительного члена, свидетельствующего об участии в электрохимическом процессе двух сортов частиц. Более того, при замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух сортов частиц для формирования ДЭС требуется значительно больше времени, чем при участии в электрохимическом процессе одного сорта частиц.

Хронопотенциометрический режим. В хронопотенциометрическом (импульсном гальваностатическом) режиме $I(t)=\text{const}$, оператор тока по Лапласу $I(p)=I/p$. По определению операторный потенциал $\varphi(p)=(i/p) \cdot Z(p)$. Поэтому, подставляя в последнее соотношение значения $I(p)$ и $Z(p)$, получим:

$$\varphi(p) = \frac{i}{p} \cdot \frac{p^2 k + np + d}{p(p^2 a + pb + c)}. \quad (15)$$

Разделим все члены в выражении (15) на постоянную a и тогда оно принимает вид:

$$\varphi(p) = \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')}, \quad (15a)$$

где $b'=b/a$; $c'=c/a$; $k'=k/a$; $n'=n/a$; $d'=d/a$. Выражение (15a) как дробно-рациональное может быть

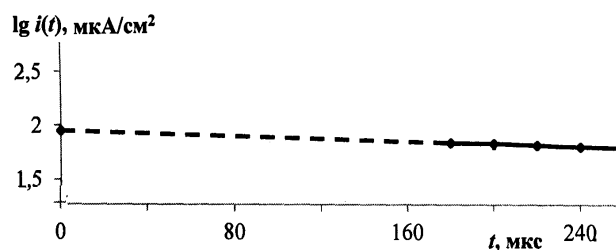


Рис. 3. Определение параметров d_1 и m_1 для тока по уравнению (14), согласно модели Джекобсона-Веста.

Т а б л и ц а 2

Зависимость составляющей тока $i_1(t)$ от времени для “больших” времен в координатах $\lg i_1(t)-t$ и оценка параметров m_1 и d_1 в соответствии с уравнением (14)

t , мкс	$i_1(t)$, мкА/см ²	$\lg i_1(t)$
180	59.74	1.7760
200	58.01	1.7634
220	55.18	1.7412
240	52.49	1.7193
260	50.43	1.7024

разложено на сумму простейших дробей:

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')} = \\ &= \frac{d_1}{p^2} + \frac{d_2}{p} + \frac{d_3}{p - m_1} + \frac{d_4}{p - m_2}, \end{aligned} \quad (16)$$

где m_1 и m_2 — корни (нули) характеристического уравнения второй степени:

$$p^2 + pb' + c' = 0, \text{ равные } -b'/2 \pm \sqrt{(b'/2)^2 - c'}.$$

Относительно корней квадратного уравнения m_1 и m_2 в соответствии с уравнением Виета имеем два следующих соотношения:

$$m_1 + m_2 = -b'; \quad (17)$$

$$m_1 m_2 = -c'. \quad (18)$$

Для определения коэффициентов d_1-d_4 соотношение (16) приведем к виду:

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \frac{i(p^2 k' + pn' + d')}{p^2(p^2 + pb' + c')} = \\ &= \{p^3(d_2 + d_3 + d_4) + p^2[d_1 + d_2(-m_2 - m_1) - d_3 m_2 - \\ &\quad - d_4 m_1] + p[-d_1(m_2 + m_1) + d_2 m_1 m_2] + \end{aligned}$$

$$+ d_1 m_1 m_2 \} / [p^2(p-m_1)(p-m_2)]. \quad (19)$$

Из соотношения (19) путем приравнивания множителей при одинаковых степенях p в числителях слева и справа получим систему уравнений:

$$d_2 + d_3 + d_4 = 0; \quad (20a)$$

$$-d_1 - d_2(m_2 + m_1) - d_3 m_2 - d_4 m_1 = k'i; \quad (20б)$$

$$-d_1(m_2 + m_1) + d_2 m_1 m_2 = in'; \quad (20в)$$

$$d_1 m_1 m_2 = id'. \quad (20г)$$

Значения коэффициентов d_1 — d_4 , найденные путем решения системы уравнений (20) с учетом соотношений (17)–(18), равны:

$$d_1 = id'/c'; \quad (21)$$

$$d_2 = (in' - d_1 b')/c'; \quad (22)$$

$$d_3 = [d_1 + d_2(b' + m_1) - k'i]/(m_2 - m_1); \quad (23)$$

$$d_4 = -d_2 - d_3. \quad (24)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [9] можно выполнить почленный переход выражения (16) в пространство оригиналов, в результате чего получим для потенциала заряжения исследуемой границы следующее соотношение:

$$\varphi(t) = d_1 t + d_2 + d_3 \exp(m_1 t) + d_4 \exp(m_2 t). \quad (25)$$

Выражение (25) аналитически (функционально) отличается от аналогичного, выведенного ранее для случая замедленной диффузии и адсорбции–десорбции одного сорта частиц (сравните с уравнением (16) в работе [2]), наличием дополнительного экспоненциального члена.

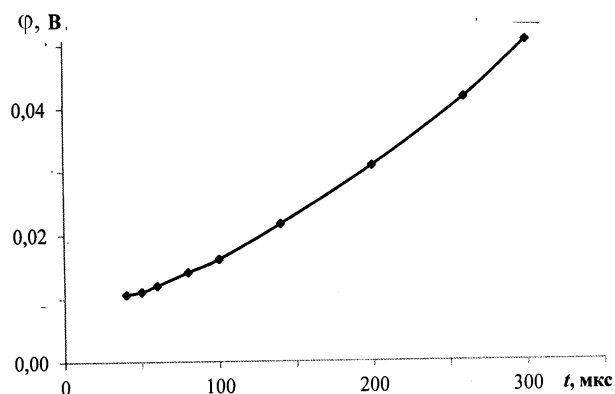


Рис. 4. График зависимости потенциала заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ от времени при относительно “больших” временах.

Зависимость потенциала от времени как результат совместного влияния линейных и экспоненциальных членов в соответствии с соотношением (25) представлена на рис. 4. График построен при тех же значениях параметров эквивалентной электрической цепи, что и на рис. 2. Значения остальных параметров следующие: $I = 5 \cdot 10^{-3}$ А, $d_1 = 269.23$ В/с, $d_2 = -0.046739$ В, $d_3 = 0.0547169$ В, $d_4 = -0.0079779$ В, $m_1 = -4.2124 \cdot 10^3$, $m_2 = -308.5876 \cdot 10^3$.

Уравнение (25) с учетом всех входящих в него параметров принимает вид:

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & 269.23145t - 0.046739 + 0.0547169 \cdot \\ & \exp(-4.2124 \cdot 10^3 t) - 0.0079779 \cdot \\ & \exp(-308.5876 \cdot 10^3 t). \end{aligned} \quad (26)$$

Последний член в соотношении (26) при временах, равных 40 мкс, принимает нулевое значение, так что основной вклад в значение потенциала заряжения рассматриваемой границы вносят первые три члена.

ВЫВОДЫ. В настоящей работе анализ кинетики заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ проведен в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом режимах в случае замедленной диффузии и адсорбции–десорбции двух электрохимически активных сортов частиц. Проанализирована область относительно “больших” времен, когда выполняется диффузионная модель Джекобсона–Веста. Показано, что в случае “больших” времен зависимость тока от времени отвечает процессу заряжения идеального конденсатора (модель Джекобсона–Веста). Кинетические зависимости тока и потенциала от времени для процесса заряжения границы блокированный электрод—ТЭЛ функционально отличаются друг от друга в случае участия в электрохимическом процессе одного или двух разных сортов частиц.

РЕЗЮМЕ. Методом операційного імпедансу досліджено кінетику процесу зарядження границі блокувань (інертний) електрод—твердий електроліт у хроноамперометричному (імпульсному потенціостатичному) і хронопотенціометричному (імпульсному гальваностатичному) режимах у випадку сповільненої дифузії і адсорбції–десорбції двох сортів електрохімічно активних частинок. У розрахунках застосовувалась дифузійна модель, запропонована Джекобсоном і Вестом,

яка є справедливою для відносно “великих” часів зарядження розглянутої границі.

Ключові слова: твердий електроліт, блокований електрод, операційний імпеданс, подвійний електричний шар, еквівалентна електрична схема.

SUMMARY. The operational impedance technique in two models (chronoamperometric and chronopotentiometric) was used to study the kinetics of the charging process of the blocked (inert) electrode—solid electrolyte interface in the case of slow diffusion and adsorption—desorption of two different sort electrochemical active particles. As equivalent electric circuit the Jacobsen—West diffusion model (which correct for relatively “large” times or “small” as frequencies) is applied.

Keywords: solid electrolyte, blocked electrode, operational impedance, double electric layer, equivalent electric circuit.

Дагестанский государственный педагогический университет, Россия, Махачкала

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. -2013. -**49**, № 10. -С. 1053—1059.
2. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Там же. -2015. -**51**, № 4. -С. 371—377.
3. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Там же. -2015. -**51**, № 4. -С. 378—384.
4. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. -М: Наука, 1977.
5. Jacobsen T., West K. // Electrochem. Acta. -1995. -**40**, № 2. -Р. 255—262.
6. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. -М.: Наука, 1973.
7. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. -М.: Наука, 1986.
8. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. -М.: Наука, 1965.
9. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.Абрамовица и И.Стиган. -М.: Наука, 1979.

Поступила 30.04.2015

УДК 541.64: 678.6

Л.В.Карабанова, Ю.П.Гомза, О.М.Бондарук, С.Д.Несін, Є.П.Воронін, Л.В.Носач

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТНОЇ МАТРИЦІ ТА НАНОНАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ: ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ТА ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ *

Визначено термодинамічні параметри взаємодії полімерних компонентів матриці та нанонаповнювача денсилу при формуванні наноккомпозитів. Досліджено структуру створених наноккомпозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання. Виявлено залежність характеристик від вмісту складових полімерної матриці та концентрації нанонаповнювача. Показано, що наноккомпозити на основі матриці, що містить 17 % ПГЕМА, мають термодинамічну стабільність і високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача денсилу. Ця полімерна матриця характеризується початковим рівнем мікрофазового поділу між полімерними складовими і дозволяє одержувати наноккомпозити з підвищеними фізико-механічними властивостями за рахунок гомогенного розподілу часток нанонаповнювача денсилу в об'ємі матеріалу.

Ключові слова: наноккомпозити, поліуретан, полі(2-гідроксиетилметакрилат), структура, термодинаміка взаємодій, фізико-механічні властивості.

ВСТУП. Для одержання наноккомпозитів в якості полімерної матриці найчастіше використовують індивідуальні полімери [1–5]. Суттєвий інтерес для цієї мети можуть представляти багатоконпонентні полімерні матриці, що отримані за принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [6–8]. Наявність декількох рівней гетерогенності в самій полімерній матриці може створити додаткові можливості регулювання властивостей наноккомпозитів. У той же час формування матриці на основі взаємопроникних полімерних сіток протікає в нерівноважних термодинамічних умовах, результатом чого є мікрофазовий поділ у полімерних складових, що виникає в процесі синтезу. Тому при створенні наноккомпозитів на основі взаємопроникних полімерних сіток постає проблема взаємозв'язку між умовами фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем. У залежності від природи поверхні наповнювач впливає на зміну концентрації компонентів в об'ємі та поблизу до поверхні, на рухливість макромолекул на границі з поверхнею, що спричиняє зміну швидкості мікрофазового поділу в про-

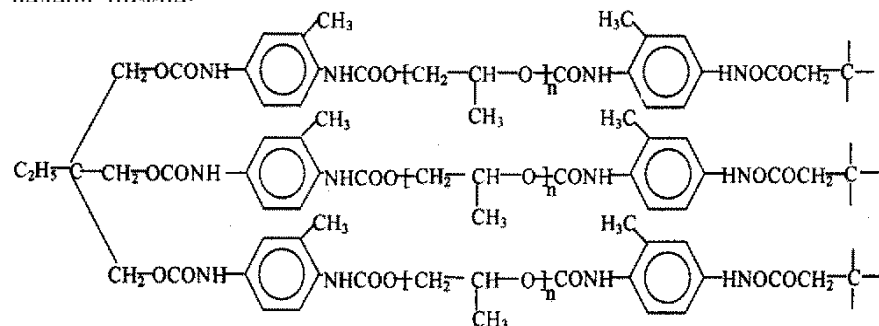
цесі формування взаємопроникних полімерних сіток та веде до формування матеріалів із значно зміненим комплексом властивостей [6, 8, 9]. Дослідження міжфазних взаємодій у таких системах є однією з найважливіших задач, бо формування контактів полімер–наповнювач у наповнених системах є критичним, і воно в цілому обумовлює структуру та властивості одержаних наноккомпозитів [9]. Отже, оцінка термодинамічної спорідненості наповнювачів та полімерних компонентів у наповнених полімерних системах має практичне значення.

Метою роботи є дослідження термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів матриці та нанонаповнювача при формуванні наноккомпозитів, що складаються з тривимірного поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) та наповнювача денсилу, дослідження структурних особливостей створених наноккомпозитів та їх фізико-механічних властивостей.

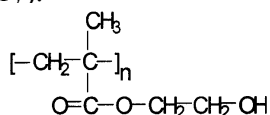
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єкти дослідження одержані наступним чином. Напів-ВПС синтезовані на основі тривимірного поліуретану і лінійного полі(2-гідроксиетилметак-

* Роботу виконано в рамках Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали”, проект № 6.22.7.21.

рилату). Поліуретанова сітка отримана в два етапи, як описано в роботі [10]. Її структура на-



Напів-ВПС отримані методом послідовного синтезу. Поліуретанова сітка піддавалася набряканню в мономері 2-гідроксиетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного стану. Потім проводили фотополімеризацію мономеру в температурно-контрольованому приладі з одержанням полі(2-гідроксиетилметакрилату):



Наповнювач денсил вводили в систему на стадії формування поліуретану в кількості від 1 до 15 % за вагою. Денсил є продуктом модифікації нанокремнезему А-300 механосорбційним методом, з розміром наночасток ~ 13 нм у діаметрі та насипною густиною 50 г/дм³. Спосіб його одержання описано в роботі [11]. Наповнювач перед введенням в систему попередньо сушили при температурі 100 °С упродовж 24 год. Для кращого розподілу часток наповнювача в полімерній матриці в процесі синтезу застосовували ультразвуковий диспергатор УЗДН. Одержані наповнені напів-ВПС витримували у вакуумі до досягнення постійної ваги. У такий спосіб синтезовані наноккомпозити у широкому діапазоні складів вихідних компонентів та нанонаповнювача.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та нанонаповнювача денсилу в наноккомпозитах були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними вище зразками. Сорбцію парів хлористого метилену зразками індивідуальних полімерів, напів-ВПС, на-

нокомпозитів та нанонаповнювача досліджували при 20 °С за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена, використовуючи молибденові спіралі чутливістю 3–4 мг/мм.

На рис. 1,а наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20 °С зразками напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1), наноккомпозитів з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, наповнювача денсилу (криві 2–4) та зразком вихідного наповнювача (крива 5). Видно, що ненаповнена напів-ВПС з 17 % ПГЕМА має максимальну сорбційну здатність (крива 1), а при введенні нанонаповнювача денсилу вона зменшується. Це говорить про формування в наноккомпозитах щільноупакованих граничних шарів полімерів на поверхні денсилу. Криві для наноккомпозитів, які містять 10 та 15 % денсилу, майже ідентичні, що може свідчити про агрегацію частинок денсилу в наноккомпозиті з його вмістом 15 % і призводить до відносного зменшення ефективної поверхні наповнювача, на якій формуються граничні шари полімерів матриці.

На рис. 1,б показані ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20 °С зразками напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 1), наноккомпозитів з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та наповнювача денсилу (криві 2–4), зразком вихідного наповнювача (крива 5). Для наноккомпозитів з максимальною кількістю ден-

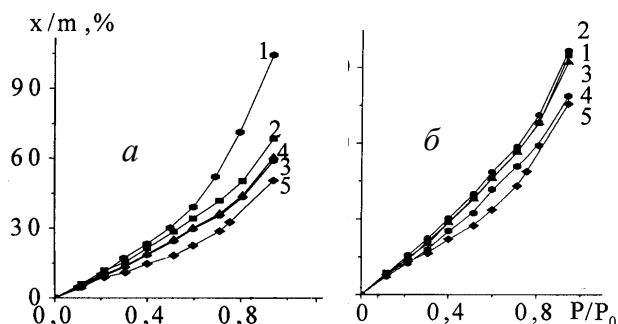


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20 °С зразками: а — 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2–4 — наноккомпозити з матрицею напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 3, 10 і 15 % денсилу відповідно; 5 — наповнювач денсил; б — 1 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 2–4 — наноккомпозити з матрицею напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 3, 10 і 15 % денсилу відповідно; 5 — денсил.

силу (15 %) спостерігається зменшення сорбційної здатності (крива 4) по відношенню до матриці, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 1). У нанокompозиті з 3 % денсиду сорбція парів хлористого метилену (крива 2) збільшується по відношенню до матриці (крива 1). Для нанокompозиту, що містить 10 % денсиду (крива 3), ізотерма сорбції парів хлористого метилену майже співпадає з ізотермою для матриці (крива 1). Відміна в сорбційній здатності нанокompозитів на основі матриці, що містить 37 % ПГЕМА, по відношенню до нанокompозитів з матрицею, що містить 17 % ПГЕМА, може бути пов'язаною зі зміною умов фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем при зростанні кількості ПГЕМА в напів-ВПС з 17 до 37 %. Було показано [12], що напів-ВПС середніх складів мають значну долю міжфазних прошарків, що характеризуються надлишковим вільним об'ємом. Сорбційна здатність нанокompозитів є результатом конкуренції цих двох процесів: формуванням щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом.

Використання термодинамічних методів та розрахунків на основі експериментальних даних з сорбції парів хлористого метилену зразками нанокompозитів дозволило оцінити ряд характеристик досліджуваних систем, а саме, вільну енергію взаємодії полімерної матриці з поверхнею нанонаповнювача. В роботі [13] для оцінки термодинамічних параметрів взаємодії полімера з наповнювачем використано підхід, що раніше застосовували до систем полімер—полімер [14], який базується на фундаментальному положенні термодинаміки про незалежність ентальпії та вільної енергії системи від шляху процесу. Цей підхід було застосовано і для систем полімер—наповнювач [15].

На основі ізотерм сорбції нами розраховано зміну парціальної вільної енергії хлористого метилену $\Delta\mu_1$ за рівнянням [14]:

$$\Delta\mu_1 = 1/M(RT \ln P/P_0), \quad (1)$$

де M — молекулярна маса розчинника; P/P_0 — відносний тиск парів розчинника над системою полімер—розчинник.

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів ПУ, ПГЕМА, напів-ВПС та наповнених систем при сорбції

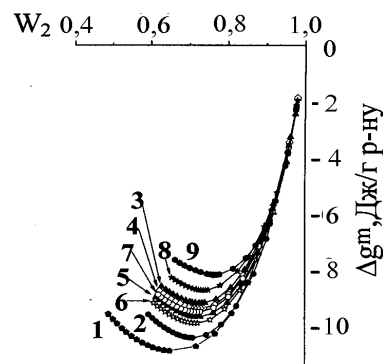


Рис. 2. Вільна енергія змішування Δg^m полімерів та наповнювача з хлористим метиленом для зразків: 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2–4 — нанокompозити з матрицею напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 3, 10, 15 % денсиду відповідно; 5 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 6–8 — нанокompозити з матрицею напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 3, 10, 15 % денсиду відповідно; 9 — денсил.

$\Delta\mu_2$ визначали відповідно до рівняння Гіббса—Дюгема [14]:

$$W_1(d\Delta\mu_1/dW_1) + W_2(d\Delta\mu_2/dW_1) = 0, \quad (2)$$

де W_1 і W_2 — вагові частки розчинника і полімера.

Середню вільну енергію змішування напів-ВПС та нанокompозитів з розчинником Δg^m для розчинів різних концентрацій одержували за рівнянням [14]:

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_2. \quad (3)$$

На рис. 2 наведені розраховані значення Δg^m для напів-ВПС, нанокompозитів та нанонаповнювача денсиду. Видно, що всі досліджені системи напів-ВПС—хлористий метилен, нанокompозити—хлористий метилен, нанонаповнювач—хлористий метилен є термодинамічно стійкими ($d^2\Delta g^m/dW_2^2 > 0$). Хоча спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1) є найвищою. При введенні в полімерну матрицю денсиду спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів зменшується (криві 2–4). Спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 5) менша в порівнянні з напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1). Спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА, зменшується із вмістом наповнювача (криві 6–8). Але має місце немонотонна залежність спорідненості хлористого метилену від кількості наповнювача.

На основі концентраційних залежностей се-

редньої вільної енергії змішування розчинника з напів-ВПС, з нанокompозитами та з наповнювачем одержували значення ΔG_1 та ΔG_{111} (ΔG_1 та ΔG_{111} — вільні енергії взаємодії полімера та наповненого композита з великою кількістю розчинника), як описано в роботах [16–18]. Для розрахунку $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ (вільної енергії взаємодії полімера з наповнювачем) використовували рівняння [17]:

$$\Delta G_{\text{п-н}}^* = \Delta G_1 + n\Delta G_{11} + \Delta G_{111}, \quad (4)$$

де ΔG_{11} — вільна енергія взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника.

Розрахунок $\Delta\mu_{2(\text{нап})}$ наповнювача проводили за рівнянням Гіббса–Дюгема аналогічно, як це було зроблено вище для полімерів. Потім за рівнянням

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_{2(\text{нап})} \quad (5)$$

обчислили вільну енергію взаємодії хлористого метилена з денсилом. Залежність $\Delta g^m = f(W_2)$ для наповнювача (рис. 2, крива 9), як і для тривимірних полімерів, має вигляд кривих з мінімумом та обривається при граничній кількості розчинника. З використанням одержаного значення вільної енергії взаємодії наповнювача з розчинником (ΔG_{11}) за рівнянням (4) було розраховано значення вільної енергії взаємодії напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та напів-ВПС з 37 % ПГЕМА з наповнювачем. Результати розрахунків наведені в табл. 1, з якої видно, що вільна енергія взаємодії денсилу з полімерною матрицею, яка є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача. Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача денсилу.

Т а б л и ц я 1

Вільна енергія взаємодії напів-ВПС з нанонаповнювачем денсилом ($\Delta G_{\text{п-н}}^*$) відносно концентрації останнього

Склад зразка	$\Delta G_{\text{п-н}}^*$
Напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 3 % денсилу	–3.16
+ 10 % денсилу	–5.11
+ 15 % денсилу	–4.92
Напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 3 % денсилу	+0.55
+ 10 % денсилу	+0.02
+ 15 % денсилу	–1.54

При збільшенні долі ПГЕМА в полімерній матриці з 17 до 37 % значення вільної енергії взаємодії полімер–наповнювач стає додатним (табл. 1) для вмісту наповнювача 3 та 10 %. І лише при зростанні вмісту наповнювача до 15 % вона знову стає від'ємною. Це є результатом конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом у нанокompозитах з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА.

Особливості мікротетерогенної структури вхідних ненаповнених напів-ВПС і нанокompозитів на їх основі досліджували методом малокутового рентгенівського розсіювання. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованого повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром [19]. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03 до 4.0°, що відповідає величинам хвильового вектора q , від 0.022 до 2.86 нм^{–1} ($q = 4\sin\theta/\lambda$, θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікротетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, щільністю, або мікропорожнеч) з характеристичними розмірами (обумовленими як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередньо криві МКР обробляли за програмою FFSAXS [20]. При цьому застосовували процедури видалення частки розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

На рис. 3,а наведені криві малокутового розсіювання для двох напів-ВПС на основі поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату) (містять 17 і 37 % ПГЕМА), які в подальшому використовували як полімерні матриці для формування нанокompозитів, і нанонаповнювача денсилу. Більш детально структура напів-ВПС у широкому діапазоні складів описана в роботі [21]: показано, що такі матеріали є двофазними системами з неповним мікрофазовим поділом та з двома ієрархічними рівнями гетерогенності. Перший рівень відповідає зафіксованим на ранніх стадіях спінодального розпаду

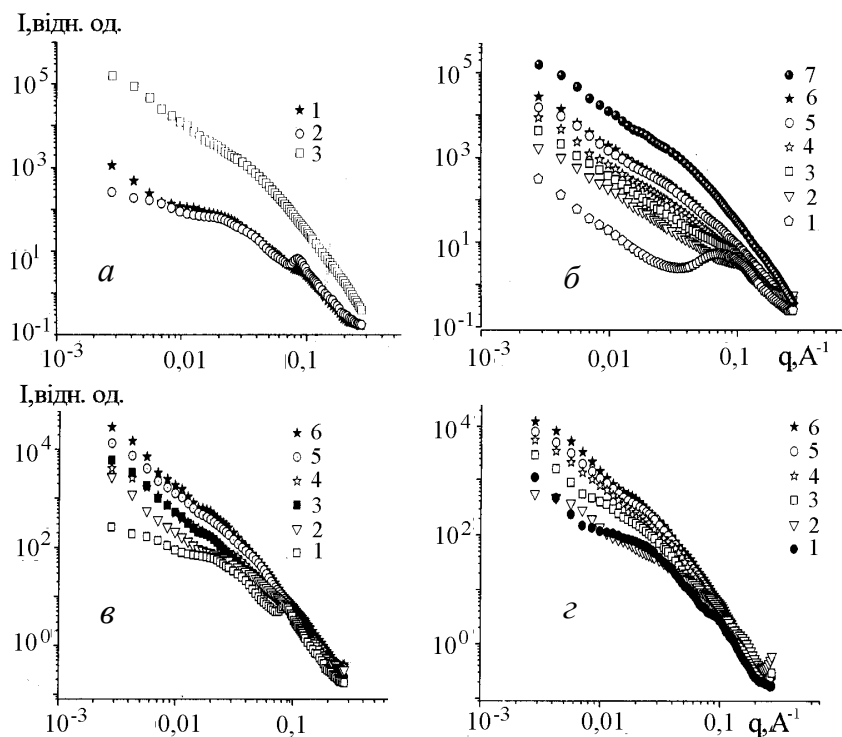


Рис. 3. Експериментальні залежності інтенсивності розсіювання $I(q)$ від вектора розсіювання q для зразків: а: 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 3 — наповнювач денсил; б: 1 — ПУ; 2, 3, 4, 5, 6 — ПУ+1, 3, 5, 10, 15 % денсилу; 7 — наповнювач денсил; в: 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2, 3, 4, 5, 6 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 1, 3, 5, 10, 15 % денсилу; г: 1 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 2, 3, 4, 5, 6 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 1, 3, 5, 10, 15 % денсилу.

флуктуаціям концентрації з розмірами 30–40 Å, другий — більш пізнім етапам мікрофазового поділу і характеризується виділенням мікро-включень практично чистого поліуретану та доменів ПГЕМА, що містять прохідні ланцюги поліуретану [21].

Крива розсіювання денсилом (рис. 3, а, крива 3) характеризується двома ділянками лінійного ходу інтенсивності: перша з них в діапазоні q від 0.027 до 0.200 nm^{-1} з нахилом -4.0 , а друга — від 0.5 до 2.7 nm^{-1} з нахилом -2.1 . Значення нахилу першої ділянки -4.0 відображає наявність практично гладкої поверхні частинок нанонаповнювача, а нахил другої ділянки — масово-фрактальний характер агрегації зазначених вище первинних частинок [22, 23]. Ділянка перегину між ними (в діапазоні від 0.2 до 0.5 nm^{-1}) відповідає вкладу Гіньє, за яким можна розрахувати радіус обертання частинок нанонаповнювача R_g у припущенні їх сферичної форми [23].

Розрахунки, проведені згідно з алгоритмом Гіньє, дали значення $R_g = 5.0$ нм, для частинок сферичної форми це співвідноситься з їх діаметром: $d_{sf} = R_g \cdot 2.58 = 12.9$ нм.

На рис. 3, б представлені криві малокутового розсіювання для вихідного поліуретану, нанонаповнювача денсилу і для серії нанокомпозитів із вмістом денсилу від 1 до 15 % мас. Крива розсіювання для вихідного поліуретану характеризується наявністю дифракційного максимуму з вершиною при значенні хвильового вектора розсіювання $q^* = 0.8 \text{ nm}^{-1}$, що відповідає періодичності $2\pi/q^*$, рівній 7.9 нм, яка характеризує просторову періодичність розташування мікрообластей, збагачених жорстколанцюговим компонентом [19]. Очевидно, що введення вже мінімальної кількості нанонаповнювача денсилу в полімерну матрицю, яка в даному випадку є поліуретаном, приводить до суттєвих змін малокутового розсіювання. Рівень розсіяної інтенсивності в діапазоні значень хвильового вектора розсіювання q^* від 0.027 до 0.6 суттєво перевищує рівень розсіювання вихідного поліуретану, а спостережуваний на кривій розсіювання максимум вихідного поліуретану практично повністю зникає в нанокомпозитах. При подальшому підвищенні концентрації нанонаповнювача (3–15 %) спостерігається систематична еволюція кривої розсіювання нанокомпозиту до вигляду, близького до профілю розсіювання вихідного нанонаповнювача.

При підвищенні вмісту наповнювача в поліуретані від 3 до 15 % на відповідних кривих розсіювання повністю зникають прояви поліуретанового дифракційного максимуму. Вони, як і крива розсіювання вихідного нанонаповнювача денсилу (рис. 3, а, крива 3), характеризуються наявністю двох лінійних ділянок (табл. 2).

З рис. 3, б і табл. 2 випливає, що для нанокомпозиту, який містить 1 % нанонаповнювача,

Т а б л и ц я 2

Нахили (S_1 , S_2) лінійних ділянок кривих малокутового розсіювання

Зразок	Наповнювач, %	S_1	S_2
Денсил	100	-4.0	-2.1
ПУ—денсил	1	-2.7	-1.8
	3	-3.0	-2.1
	5	-3.5	-2.1
	10	-3.3	-2.0
	15	-3.3	-2.1
Напів-ВПС 17 % ПГЕМА—денсил	1	-3.3	-1.8
	3	-3.5	-1.9
	5	-3.6	-2.0
	10	-3.7	-2.0
	15	-3.7	-2.1
Напів-ВПС 37 % ПГЕМА—денсил	1	-3.0	-1.3
	3	-3.0	-1.5
	5	-3.5	-1.7
	10	-3.7	-1.7
	15	-3.7	-1.8

значення нахилу S_2 дорівнює -1.8, а при підвищенні вмісту наповнювача від 3 до 15 % воно наближається до -2.1, що притаманне вихідному денсилу, при цьому на рис. 3, б спостерігається плавний перехід кривих розсіювання до виду, характерного для чистого нанонаповнювача. Цей факт дозволяє зробити висновок щодо проходження процесу розпушення агрегатів нанонаповнювача при 1 %-му його вмісті в нанокompозиті та про практично повне збереження характеру його агрегації при концентраціях від 3 до 15 % у нанокompозитах.

На рис. 3, в наведені криві розсіювання для напів-ВПС із вмістом ПГЕМА 17% (напів-ВПС 17) та для нанокompозитів на її основі, що містять від 1 до 15 % денсилу. З рисунку видно, що, як і у випадку поліуретанової матриці (рис. 3, б), введення мінімальної кількості нанонаповнювача принциповим чином змінює характер розсіюваної інтенсивності порівняно з кривою розсіювання вихідної полімерної матриці. Практично повністю зникає дифракційний (поліуретановий) максимум, значно зростає рівень розсіювання в початковій області кривої (в діапазоні від мінімального до 0.07 nm^{-1}), а також знижується вираженість максимуму ВПС, що знахо-

диться при $q^* = 0.25 \text{ nm}^{-1}$. Подальше підвищення вмісту нанонаповнювача, як і у випадку поліуретану, приводить до виду кривої розсіювання, близької до кривої для вихідного нанонаповнювача.

Співставлення значень відповідних нахилів кривих для нанокompозитів на основі поліуретану та напів-ВПС (табл. 2) дозволяє зробити висновки про розширення у випадку напів-ВПС17 концентраційної межі гомогенізації розподілу нанонаповнювача від 1 (в разі поліуретанової матриці) до 3 % (напів-ВПС з 17 % ПГЕМА).

На рис. 3, г наведені результати дослідження нанокompозитів з матрицею, яка представляє собою напів-ВПС37, що містить 37 % лінійного компонента ПГЕМА. На кривій для вихідної полімерної матриці, на відміну від попередніх, проявляються тільки сліди дифракційного поліуретанового максимуму (в області приблизно 1.0 nm^{-1}). Крива розсіювання нанокompозитом, що містить 1 % нанонаповнювача, набагато ближче до кривої розсіювання вихідною матрицею (напів-ВПС37). Такий результат може бути непрямым доказом того, що нанонаповнювач у матриці даного складу розподіляється не тільки в гнучколанцюгових областях поліуретанового компонента (як у випадку нанокompозитів на основі поліуретанової матриці), а й в областях нанокompозиту, що містять лінійний ПГЕМА.

Виявлені структурні особливості нанокompозитів дозволяють зробити висновки про характер розподілу частинок нанонаповнювача в системах. Нанонаповнювач при його мінімальному вмісті (1 %) практично рівномірно розподіляється в поліуретановій матриці, а при підвищенні вмісту відбувається агрегація у вигляді масово-фрактальних утворень, типових для вихідного нанонаповнювача. Використання в якості полімерної матриці багатокомпонентної полімерної системи, що складається з поліуретану та ПГЕМА, сприяє розширенню діапазона гомогенізації розподілу нанонаповнювача у випадку ПГЕМА17 від 1 до 3, а ПГЕМА37 — від 1 до 5 %. Підвищення порога гомогенізації є результатом реорганізації структури наповненого поліуретану в процесі формування нанокompозиту на основі багатокомпонентної полімерної матриці. При набуханні наповненого поліуретану в мономері ГЕМА в процесі формування нанокompозита можливе руйнування частини пухких аг-

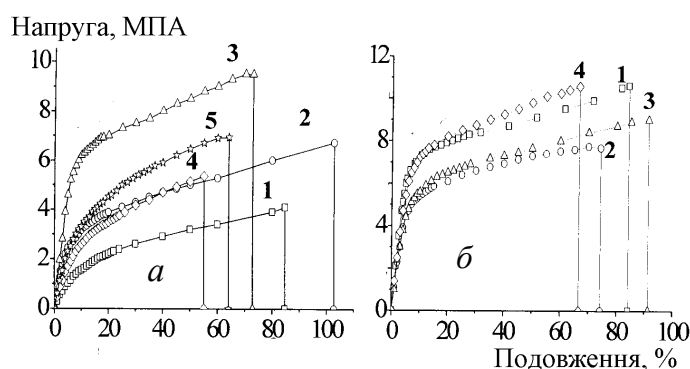


Рис. 4. Криві напруга—подовження для: *а* — 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2, 3, 4, 5 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 3, 5, 10, 15 % денсилу; *б* — 1 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 2, 3, 4 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 3, 5, 15 % денсилу.

регатів нанонаповнювача і підвищення його рівномірного розподілу, яке в подальшому фіксується при фотополімеризації другого компонента.

Дослідження фізико-механічних властивостей створених нанокмполімерів проводили із застосуванням обладнання Instron Material Testing System. На рис. 4, *а* показані результати вивчення напів-ВПС на основі тривимірної поліуретану та лінійного ПГЕМА з вмістом останнього 17 % і для нанокмполімерів, що створені на основі напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, та нанонаповнювача денсилу. Видно, що при введенні денсилу в полімерну матрицю відбувається суттєве підвищення фізико-механічних параметрів нанокмполімерів в усьому діапазоні концентрацій наповнювача в порівнянні з ненаповненою матрицею. При введенні 3 % денсилу в полімерну матрицю (крива 2) спостерігається зростання напруги при розриві, а також подовження при розриві зразка нанокмполімеру в порівнянні з матрицею (крива 1). За подальшого зростання вмісту наповнювача до 5 % (крива 3) зразок нанокмполімеру демонструє різкий ріст напруги при розриві, але подовження при розриві дещо зменшується відносно матриці. При цьому у зразка з 5 % денсилу значення модуля Юнга є максимальним серед усіх нанокмполімерів, одержаних на основі цієї матриці. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача до 10 та 15 % напруга при розриві відносно послаблюється в порівнянні зі зразком з 5 % денсилу, зменшується також подовження при розриві нанокмполімеру (криві 4, 5). Останнє може свідчити про рівномірний розподіл нанонаповнювача денсилу в нанокмполімерах з вміс-

том його 3—5 %, а також про формування агрегатів нанонаповнювача при зростанні його вмісту до 10—15 %, що узгоджується з даними по вивченню структури нанокмполімерів методом малокутового рентгенівського розсіювання.

На рис. 4, *б* наведені результати дослідження фізико-механічних властивостей напів-ВПС на основі тривимірної поліуретану та лінійного ПГЕМА з вмістом останнього 37 % та для нанокмполімерів, що створені на основі напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та нанонаповнювача денсилу. Видно, що для нанокмполімерів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС із вмістом ПГЕМА 37 %, спостерігається інша картина, ніж у нанокмполімерів на основі напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (рис. 4, *а*). При наповненні напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 37 % денсилом відбувається падіння фізико-механічних параметрів нанокмполімерів для концентрацій денсилу 3—5 % порівняно з матрицею (криві 2, 3). Лише при зростанні вмісту денсилу до 15 % нанокмполімер демонструє деякий ріст напруги при розриві (крива 4). Модуль пружності для ненаповненої напів-ВПС з 37 % ПГЕМА залишається максимальним у порівнянні з нанокмполімерами. Причиною такої поведінки може бути зміна в процесах мікрофазового поділу в багатокомпонентній полімерній матриці при введенні наповнювача денсилу. За збільшення вмісту ПГЕМА в напів-ВПС наповнювач розподіляється не тільки в гнучких доменах ПУ, але і в жорстких доменах ПГЕМА. Разом з тим формуються крихкі поверхневі шари ПГЕМА на поверхні наповнювача, що може призводити до погіршення фізико-механічних параметрів нанокмполімерів на основі полімерної матриці з 37 % ПГЕМА.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей нанокмполімерів на основі полімерної матриці з 37 % ПГЕМА узгоджуються з даними по вивченню термодинаміки взаємодій полімерна матриця—наповнювач у цих нанокмполімерах (табл. 1). Зразки з позитивним значенням вільної енергії взаємодії полімер—наповнювач характеризуються зниженням параметрів фізико-механічних властивостей.

ВИСНОВКИ. Для формування нанокмполімерів на основі багатокомпонентної полімерної матриці та наповнювача денсилу доцільно зас-

тосовувати полімерну матрицю з меншим вмістом ПГЕМА (17 %). Такі нанокомпозити характеризуються від'ємним значенням вільної енергії взаємодії денсилу з полімерною матрицею, а отже, термодинамічною стабільністю. Використання полімерної матриці з 17 % ПГЕМА дозволяє одержати нанокомпозити з гомогенним розподілом часток нанонаповнювача денсилу в об'ємі матеріалу та підвищеними фізико-механічними параметрами.

РЕЗЮМЕ. Определены термодинамические параметры взаимодействия полимерных компонентов матрицы и нанонаполнителя денсила при формировании нанокомпозитов. Исследована структура созданных нанокомпозитов методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Выявлена зависимость характеристик от состава полимерной матрицы и концентрации наполнителя. Показано, что нанокомпозиты на основе матрицы, содержащей 17 % ПГЕМА, обладают термодинамической устойчивостью и высокой адгезией полимерных компонентов к наполнителю денсилу. Эта полимерная матрица характеризуется начальным уровнем микрофазового разделения между полимерными составляющими и позволяет получать нанокомпозиты с повышенными физико-механическими свойствами за счет гомогенного распределения частиц наполнителя денсила в объеме материала.

Ключевые слова: нанокомпозиты, полиуретан, поли(2-гидроксиэтилметакрилат), структура, термодинамика взаимодействий, физико-механические свойства.

SUMMARY. The thermodynamic parameters of interaction between polymer matrix components and nanofiller densil during process of nanocomposites formation are determined. The structure of the created nanocomposites is investigated by SAXS. The dependence of the nanocomposite's characteristics from the content of polymer matrix and concentration of nanofiller find out. It is shown that the nanocomposites based on polymer matrix contained 17 % PHEMA characterized by thermodynamic stability and high adhesion of polymer components to the nanofiller densil. This polymer matrix characterized by the beginning of the microphase separation between the polymer constituents. This allow to get the nanocomposites with high physico-mechanical properties due to homogeneous densil nanoparticles distribution.

Keywords: nanocomposite, polyurethane, poly(2-hydroxyethyl, metacrylate, structure, thermodynamic of interactions, physico-mechanical properties.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. Ray S.S., Okamoto M. // *Progr. Polym.* -2003. -**28**, № 11. -P. 1539—1641.
2. Alexandre M., Dubois P. // *Materias Science Eng.* -**28**, № 1-2. -P. 1—63.
3. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules.* -2006. -**39**, № 16. -P. 5194—5205.
4. Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z. et al. // *Rep. Progr. Phys.* -2006. -**69**, № 6. -P. 1847—1897.
5. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W., Advani S.G. // *World Scientific Publ. Co.* -Singapore, 2006. -P. 1—59.
6. Karabanova L.V., Bershtein V. A., Sukhanova T.E. et al. // *J. Polymer Science. Pt B: Polymer Phys.* -2008. -**46**, №16. -P. 1696—1713.
7. Zhang H., Wang B., Li H. et al. // *Polym. Intern.* -2003. -**52**, № 9. -P. 1493—1497.
8. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V. et al. // *Royal Soc. Chem. Adv.* -2013. -**3**. -P. 14560—14570.
9. Лунатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
10. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O. et al. // *Polym. Intern.* -2004. -**53**, № 12. -P. 2051—2058.
11. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V. et al. // *J. Adsorpt. Science Technol.* -2006. -**24**, № 2. -P. 143—157.
12. Карабанова Л.В., Луцьк Е.Д., Скиба С.И., Сергеева Л.М. // *Сб. Композ. полимер. материалы.* -1989. -**40**. -Київ: Наук. думка. -С. 49—53.
13. Бессонов Ю.С., Тагер А.А., Юшкова С.М. и др. // *Высокомолекуляр. соединения Сер.А.* -1978. -**20**, № 1. -С. 99—105.
14. Тагер А.А. // Там же. -1972. -**24**, № 12. -С. 2690—2698.
15. Kwei T. // *J.Polym. Science A.* -1965. -**3**, № 9. -P. 3229—3237.
16. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В. // *Докл. АН СССР.* -1970. -Вып. 193. -С. 119—128.
17. Тагер А.А. // *Vysokomolek. Soed.* -1977. -**19**, № 8. -P. 1654—1667.
18. Карабанова Л.В., Горбач Л.А., Скиба С.И. // *Сб. Композ. полимер. материалы.* -1991. -**49**. -Київ: Наук. думка. -С. 35—39.
19. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем.* -Киев: Наук. думка, 1982.
20. Vonk C.G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. -Geleen, DSM, 1974.
21. Шилов В.В., Карабанова Л.В., David L. и др. // *Полимер. журн.* -2005. -**27**, № 4. -С. 255—267.
22. Beaucage G. // *J.Appl. Cryst.* -1995. -**28**, № 6. -P. 717—728.
23. Beaucage G. // *Ibid.* -1996. -**29**, № 2. -P. 134—136.

Надійшла 17.04.2015

УДК 675.043.8:678.02:661.882

Т.Т.Алексеева, Н.В.Яровая, А.Н.Горбатенко

ВЛИЯНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Изучены термофизические и оптические свойства органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и тетраизопропоксида титана, а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и ОНС при варьировании фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА). Показано, что введение титанового компонента в ОН ВПС способствует сближению температуры стеклования (T_g) ПУ- и ОНС-составляющей относительно исходной ВПС, что, вероятно, может указывать на его компатибилизирующее действие при образовании ОН ВПС. Установлено, что титановый компонент в составе ВПС повышает термическую стабильность, механическую прочность на разрыв в интервале концентраций 2.0—3.5 % мас. ($-\text{TiO}_2-$). С увеличением содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) возрастает способность к оптическому поглощению полимерных Ti-содержащих материалов при индуцированном УФ-облучении.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, гидроксиэтилметакрилат, полиуретан, изопропоксид титана, термическая стабильность, механическая прочность, оптическое поглощение.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы значительное внимание уделяется полимерным нанокомпозитам как для научных исследований, так и для промышленного применения. Особо привлекательными являются органо-неорганические нанокомпозитные материалы с улучшенными физико-химическими свойствами, полученные соединением органических полимеров и неорганических компаундов. Интенсивно развиваются золь-гель технологии [1, 2] как наиболее перспективные методы для получения органо-неорганических материалов с нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне. Золь-гель процесс является мягкой процедурой, которая дает возможность генерировать оксиды металлов, в основном при комнатной температуре, путем гидролиза многофункциональных алкоксидов металлов $\text{M}(\text{OR})_4$.

Многие исследователи успешно демонстрируют синтез различных полимеров и сополимеров с включением неорганических структур на молекулярном уровне [3–5]. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса. Особое внимание привлекают взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уника-

льными электрическими, оптическими и химическими свойствами [5–7].

В работе [5] были синтезированы органо-неорганические материалы, содержащие полиметилметакрилат (ПММА) (органический компонент), а в качестве неорганического компонента — TiO_2 , полученный золь-гель методом, который химически связан с ПММА благодаря использованию привитого агента — 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Материалы обладали значительной термической стабильностью и высоким показателем преломления относительно исходного сополимера. Аналогичные системы изучены в работе [6], где показано, что с увеличением содержания неорганического компонента TiO_2 в полимерных системах повышается температура стеклования и термическая стабильность синтезированных нанокомпозитов. Органо-неорганические материалы имеют высокий показатель преломления, степень пропускания выше 90 %, что связано с высокой дисперсией наноразмерных TiO_2 -частиц в полимерной матрице. Были получены гибридные материалы с повышенной термической стабильностью на основе сополимера ММА и акриламида, модифицированного титан-тетраизопропоксидом [7]. Авторы работы [8] изучили термические, вязкоупругие и оптические свойства поли(ГЭМА- SiO_2) гибридов

с низкой объемной усадкой при различном содержании кремния.

Вызывает интерес синтез и изучение тройных гибридных ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ), ПММА и неорганического SiO_2 -компонента, полученного из тетраэтоксисилана золь-гель синтезом *in situ* [9, 10]. Авторами этих работ получены высокопрозрачные гибридные материалы благодаря последовательности образования ПУ- и SiO_2 -составляющих ВПС, при этом микрофазовое разделение по данным SAXS происходит на наноуровне. Неорганическая фаза в тройных ВПС способствует улучшению механических и термических свойств.

Проведены исследования гибридного органо-неорганического материала, состоящего из взаимопроникающих сеток — полититаноксида и органического полимера ПГЭМА. Исследование теплофизических свойств гибридных материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что для них наблюдается более высокая температура стеклования (109°C) относительно чистого ПГЭМА (100°C). Температура стеклования гибридного материала зависит от кооперативного движения органических сегментов, которому может препятствовать неорганическая сетка полититаноксида. Эти результаты указывают на сильную связь между неорганическими и органическими компонентами и на высокую однородность готовых образцов на наноразмерном уровне [11].

Однако при использовании золь-гель технологии могут возникать проблемы, связанные с трудностями диспергирования неорганического “наполнителя” в полимерной матрице, а также неполной завершенности реакции конденсации функциональных групп в результате гидролиза алкоксидов металлов [8]. Формирование органо-неорганических композитов, в которых неорганический компонент встраивается в полимерную сетку, позволяет получать материалы с более регулярной структурой [9, 10].

Проблема несовместимости органической и неорганической составляющих при смешении различных по природе полимеров может быть решена путем синтеза таких гибридов, в которых возникали бы химические связи между компонентами. Поэтому перспективным представляется применение в качестве органического ком-

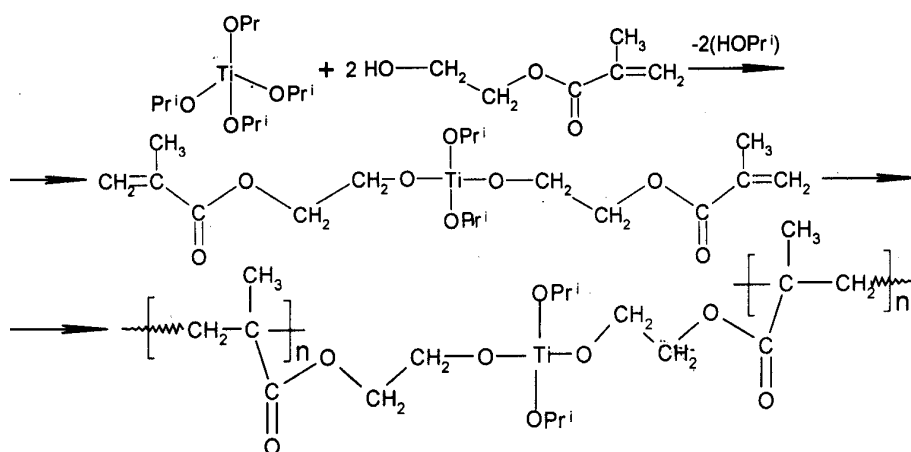
понента мономера винилового ряда — 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), способного вступать в обменные реакции с неорганическим компонентом — тетраизопропоксидом титана ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), с образованием взаимопроникающих структур.

В работе [12] методом ИК-спектроскопии нами были изучены особенности формирования ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера (ОНС) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и тетраизопропоксида титана $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

Цель данной работы — изучение термофизических и оптических свойств органо-неорганических сополимеров на основе ГЭМА и изопропоксида титана, а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе ГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ при мольном соотношении $\text{ГЭМА}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 16/1, 8/1, 4/1$ при температуре 60 (14 ч) и 100°C (2 ч). ИК-исследования показали, что в результате реакции конденсации ГЭМА и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию ОНС [12]. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и изопропоксида титана возможны замещения 1–4 алкоксигрупп $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ гидроксильными группами ГЭМА с выделением изопропанола (при этом образуется смесь сомономеров с различной степенью замещения алкоксигрупп) (см. схему на с. 63).

Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и триметилпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно



растворенным инициатором — 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН), концентрацией 0.025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера при температуре 60 (17 ч) и 100 °С (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 и 50/50 % мас., а молярное соотношение ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ = 16/1, 8/1 и 4/1. При синтезе ОН ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА [12].

Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были изучены на ТА-инструментах фирмы DSK Q2000 в атмосфере азота при скорости нагрева 20 °С/мин. Механические свойства синтезированных

исходных компонентов (ОНС, ВПС) и ОНВ исследовались с помощью модернизированной разрывной машины 2166 Р5 при скорости движения верхней траверсы 10 мм/мин по стандартной методике. Ошибка измерений не превышала 10 %.

Спектры пропускания и диффузного отражения получали на спектофотометре Shimadzu UV-2401PC 0A. Спектры снимали в диапазоне 000—240 нм при толщине щели 5 нм, BaSO_4 использовали в качестве белого стандарта.

та.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Особенности теплофизического поведения ПГЭМА и Ti -содержащих органо-неорганических сополимеров на его основе представлены на температурных зависимостях теплоемкости (рис. 1,а). Приведенные кривые характеризуются наличием одного температурного перехода на зависимостях теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$. Значения температур стеклования (T_g) и скачков теплоемкости (ΔC_p) для всех исследованных образцов приведены в табл. 1.

Данные для ОНС, представленные в таблице, показывают, что введение небольшого количества $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (в пересчете на TiO_2 — 3.4 % мас., образец ОНС-1) в полимерную цепь ПГЭМА вли-

Т а б л и ц а 1

Теплофизические характеристики для ПУ, ПГЭМА, ОНС и ОН ВПС

Образец	ГЭМА/ Ti(O ⁱ Pr) ₄ , моль	ПУ/(ПГЭМА/TiO ₂), % мас.	T_{c1}	ΔT_{c1}	ΔC_{p1} , Дж/°C	T_{c2}	ΔT_{c2}	ΔC_{p2} , Дж/°C
			°C			°C		
ПУ		100/0/0	−33.0	—	0.68	—	—	—
ПГЭМА		0/100/0	—	—	—	68.0	7.7	0.27
ОНС-1	16/1	0/96.6/3.4	—	—	—	79.5	27.2	0.33
ОНС-2	4/1	0/90.0/10.0	—	—	—	89.7	55.6	0.48
ВПС-1	—	50/50/0	−27.3	22.0	0.24	74.0	24.0	0.31
ОНВ-1	16/1	49.15/49.15/1.7	−16.7	28.5	0.29	58.0	25.4	0.26
ОНВ-2	4/1	47.2/47.2/5.6	−20.8	23.6	0.16	66.4	20.6	0.27
ВПС-2	—	30/70/0	−23.0	20.5	0.17	73.7	22.9	0.34
ОНВ-3	16/1	28.6/69.1/2.3	−21.0	28.6	0.23	53.6	29.3	0.35
ОНВ-4	4/1	27.7/64.3/8.0	−21.9	17.0	0.10	55.5	52.9	0.49

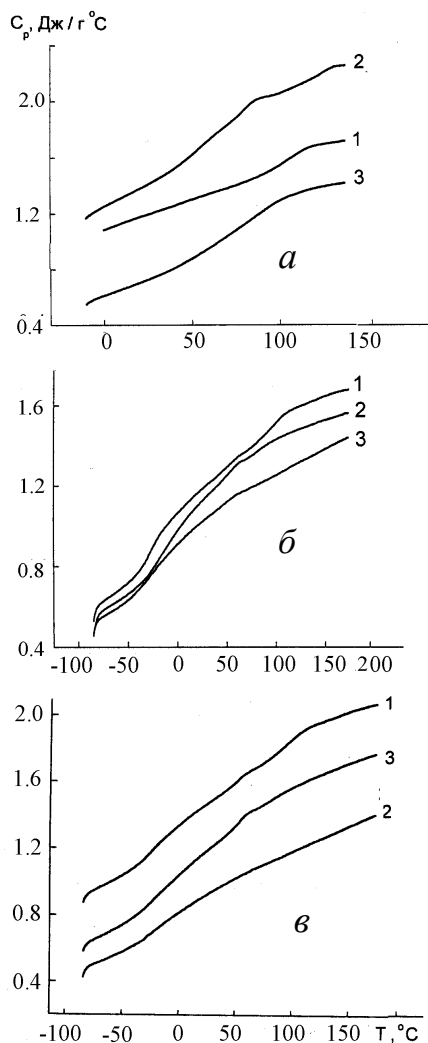


Рис. 1. Зависимости теплоемкости исследованных образцов от температуры. а: 1 – ПГЭМА, 2 – ОНС-1, 3 – ОНС-2; б: 1 – ВПС-1, 2 – ОНВ-1, 3 – ОНВ-2.; в: 1 – ВПС-2, 2 – ОНВ-3, 3 – ОНВ-4.

яет на его структуру — повышается температура стеклования ОНС относительно T_c исходного ПГЭМА. Это связано с образованием сетчатой структуры ПГЭМА посредством фрагментов ($-\text{TiO}_2-$), которые являются узлами сшивки [12]. При мольном соотношении ГЭМА/ $(\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4) = 4/1$ (ОНС-2) увеличивается содержание фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) и отмечается явная тенденция возрастания T_c (89.7°C) как относительно ОНС-1, так и исходного ПГЭМА (табл. 1). Это может быть вызвано увеличением плотности сшивки в результате увеличения количе-

ства узлов ($-\text{TiO}_2-$) в образующейся пространственной сетке органо-неорганического сополимера [13], а также сильным взаимодействием между неорганическими и органическими компонентами. Следует отметить, что с повышением содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) с 3.4 (ОНС-1) до 10 % мас. (ОНС-2) значительно увеличивается температурный интервал стеклования (ΔT_c) (в 2 раза), что можно объяснить увеличением набора релаксаторов, отвечающих за кооперативное движение элементов структуры системы.

При увеличении содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в ОНС наряду с повышением T_c растет и ΔC_p относительно исходного ПГЭМА. Как известно [14], вклад в изменение теплоемкости является суммой трех составляющих — конформационного набора элементов системы, кооперативного движения цепей и величины свободного объема. Рост ΔC_p для данных систем связан с молекулярной упаковкой молекул. Титансодержащий фрагмент обладает достаточно большим размером и большей величиной теплоемкости по сравнению с длиной мономерного звена и с увеличением его содержания возрастает вклад теплоемкости фрагмента ($-\text{TiO}_2-$) в общую теплоемкость фазы.

Известно, что ВПС представляют собой уникальный тип гетерогенных полимерных смесей, состоящих из нескольких сетчатых полимеров (сетчатого и линейного в случае полу-ВПС), в которых индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей. В процессе формирования ВПС происходит микрофазовое разделение в полимерной системе вследствие термодинамической несовместимости компонентов [15]. Формирование ВПС на основе полимеров, отличающихся гибкостью полимерных цепей и имеющих различные T_c , расширяет эксплуатационные возможности таких полимерных систем.

Для изучения влияния $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ на теплофизические свойства органо-неорганических ВПС были исследованы исходные и ОН ВПС при двух соотношениях компонентов ПУ/ПГЭМА 50/50 и 30/70 % мас. и разным содержании фрагментов ($-\text{TiO}_2-$). Анализ полученных результатов показывает (табл. 1, рис. 1, б, в), что исследуемые исходные и органо-неорганические ВПС разного состава представляют собой двухфазные

полимерные системы, которые характеризуются двумя температурными переходами: низкотемпературным, связанным с процессом стеклования олигоэфирного компонента ПУ-сетки, в области -16.7 — -27.3 °С и высокотемпературным при 53.5 — 74.0 °С, то есть в температурном диапазоне стеклования ПГЭМА.

Рассмотрим влияние введения фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА на релаксационные переходы в ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА 50/50 % мас. Анализ результатов показывает, что при мольном соотношении ПГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 16/1 (образец ОНВ-1) для ПУ-фазы температура стеклования сдвигается в область более высоких температур с -27.3 до -16.7 °С и увеличивается инкремент теплоемкости относительно ПУ-фазы исходной ВПС-1 (табл. 1). Повышение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в ОН ВПС до 5.6 % мас. (образец ОНВ-2) приводит к незначительному уменьшению T_c по отношению к образцу ОНВ-1, но остается выше, чем в исходной ВПС-1. При этом скачок теплоемкости резко падает (с 0.29 до 0.16 для образца ОНВ-2). Увеличение содержания Ti приводит к образованию дополнительной сетки физических связей между ПУ-составляющей и Ti -содержащей фазой [16].

Для фазы, обогащенной Ti -содержащим сополимером, в образце ОНВ-1 температура стеклования и скачок теплоемкости понижаются как относительно T_c исходной ВПС, так и сополимера ОНС-1, что, вероятно, связано с ростом молекулярной совместимости между компонентами ОН ВПС. Увеличение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в ОН ВПС (образец ОНВ-2) приводит к повышению температуры стеклования относительно T_c образца ОНВ-1, при этом скачок теплоемкости практически не меняется (табл. 1).

При введении в исходную ВПС-2 состава ПУ/ПГЭМА 30/70 % мас. титанового компонента для ПУ-фазы наблюдаются те же закономерности, что и для ПУ-составляющей ОН ВПС состава 50/50 % мас. (образец ОНВ-1). Присутствие фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в исходной ВПС-2 (образец ОНВ-3) приводит к незначительному понижению температуры стеклования и увеличению значения скачка теплоемкости. С повышением содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в данной системе до 8.0 % мас. (образец ОНВ-4) умень-

шается величина скачка теплоемкости ПУ-фазы с 0.23 до 0.10, при этом T_c практически не меняется. Таким образом, повышение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в сополимерной составляющей ОН ВПС с содержанием ПУ-составляющей 30 % мас. обуславливает формирование физических зацеплений между полиуретановой сеткой и органо-неорганической составляющей [17].

Введение фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в систему (ОНВ-3) приводит к понижению T_c сополимерной составляющей относительно T_c исходного ОНС-1. Повышение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) (ОНВ-4) практически не отражается на T_c данной фазы, но значительно увеличивает инкремент теплоемкости относительно ΔC_p образца ОНВ-3. Возрастание ΔC_p для данных систем, при повышении содержания Ti -компонента, связано с вкладом теплоемкости фрагмента ($-\text{TiO}_2-$) в общую теплоемкость фазы. Увеличение интервала стеклования для ОНВ-3 и ОНВ-4 по сравнению с исходной ВПС (с 22.9 до 52.9 °С) подтверждает повышение гетерогенности системы вследствие увеличения содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$).

Данные исследования показали, что при образовании Ti -сополимера повышается температура стеклования относительно T_c ПГЭМА вследствие увеличения плотности сшивки. Введение Ti -компонента в ОН ВПС способствует сближению T_c ПУ- и ОНС-составляющих относительно исходной ВПС, что, возможно, связано с молекулярной совместимостью компонентов и уменьшением процесса фазового разделения.

Методом термогравиметрического анализа показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь значительно повышает термическую стабильность гибридных органо-неорганических ВПС относительно исходных систем [18]. Это связано с антиоксидантным действием титанового компонента. Стойкость к термоокислительной деструкции возрастает с увеличением содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в сополимере.

Введение Ti -компонента в ВПС различного состава отражается на значениях механической прочности на разрыв (σ). Для всех образцов установлена экстремальная зависимость прочности на разрыв от содержания Ti -компонента для

двух составов ПУ/ПГЭМА (рис. 2). Наиболее высокую механическую прочность имеют образцы ОН ВПС с содержанием Тi-компонента в интервале 2.0—3.5 % мас., что составляет 25.0—36.0 МПа в зависимости от содержания Тi-составляющей. Увеличение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) приводит к снижению значений (рис. 2), что связано с повышением узлов сшивки, образованных Тi-компонентом, и приводит к усложнению ориентации полимерных цепей при растяжении, локальным перенапряжениям и снижению когезионной прочности материала.

В результате проведенных спектрофотометрических исследований обнаружено, что после 3 ч УФ-облучения происходит визуальное потемнение образцов и, соответственно, снижение коэффициента светопропускания (T , %), то есть оптическая прозрачность понижается (табл. 2; рис. 3, кривая 2; рис. 4). В течение длительного времени (1—3 мес) наблюдается обратный процесс — постепенное увеличение прозрачности образцов (рис. 4). Это связано с обратимым УФ-

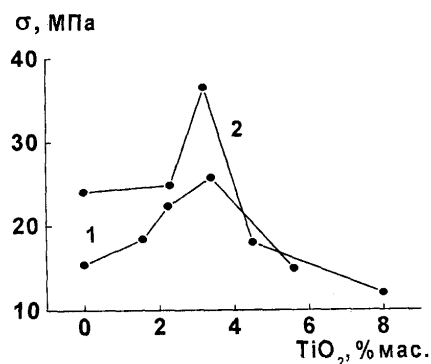


Рис. 2. Прочность на разрыв одновременных ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА, % мас.: 1 — 50/50, 2 — 30/70.

Т а б л и ц а 2

Коэффициент светопропускания Тi-СП и ОН ВПС

Образец	ГЭМА/ Ti(O ⁱ Pr) ₄ , моль	ПУ/ПГЭМА/ (-TiO ₂ -), % мас.	T, % при 700 нм	
			исходный образец	после УФ-облучения
ОНС-1	16/1	0/96.6/3.4	90.85	55.64
ОНС-3	8/1	0/94.0/6.0	89.24	55.57
ОНВ-3	16/1	28.6/69.1/2.3	91.11	84.00
ОНВ-5	8/1	28.7/66.8/4.5	90.31	78.19
ОНВ-4	4/1	27.7/64.3/8.0	90.26	41.93

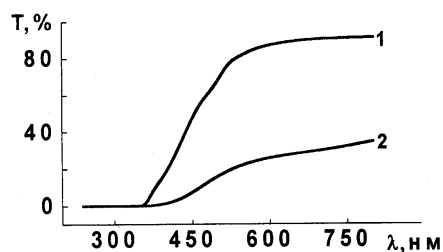


Рис. 3. Спектры пропускания образца ОНВ-3: 1 — исходный, 2 — облученный.



Рис. 4. Потемнение оптически прозрачного образца ОНВ-3 (а) после УФ-облучения (б).

индуцированным переходом $\text{Ti}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, приводящим к возникновению полосы поглощения в видимой области спектра ($\lambda = 550\text{--}650$ нм). Данный эффект подтверждается результатами работ [19—21]. С повышением мольного содержания Тi-компонента увеличивается способность к оптическому поглощению полимерных Тi-содержащих материалов при индуцированном УФ-облучении.

ВЫВОДЫ. Таким образом, при синтезе одно-временных органо-неорганических ВПС на основе сетчатого ПУ и Тi-содержащего сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА. На основании исследований, проведенных методом ДСК, установлено, что повышение содержания фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) приводит к существенному увеличению температуры стеклования Тi-содержащего сополимера относительно T_g ПГЭМА, вследствие повышения плотности сшивки. Введение Тi-компонента в ОН ВПС способствует сближению T_g ПУ- и ОНС-составляющих относительно исходной ВПС, что, вероятно, может указывать на его компатибилизирующее действие при образовании ОН ВПС. Показано, что введение Тi-компонента в состав ВПС повышает термическую стабильность, механическую прочность на разрыв в интервале концентраций 2.0—3.5 % мас. ($-\text{TiO}_2-$) и светопр-

пускание, величина которого достигает 90–92 % при 700 нм, изученных полимерных систем.

Авторы благодарят сотрудников Центра коллективного пользования научными приборами (ЦККП) НАН Украины "Теплофизические исследования и анализ" в ИХВС НАН Украины за проведенные теплофизические исследования методом ДСК.

РЕЗЮМЕ. Вивчено термофізичні і оптичні властивості органо-неорганічних сополімерів (ОНС) на основі гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і тетраізопропоксиду титану, а також органо-неорганічних ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ) і ОНС при варіюванні фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) у полімерному ланцюзі полігідроксиетилметакрилату (ПГЕМА). Встановлено, що введення титанового компонента до складу ВПС підвищує термічну стабільність, механічну міцність на розрив в інтервалі концентрацій 2.0–3.5 % мас. ($-\text{TiO}_2-$). Із збільшенням вмісту фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) зростає здатність до оптичного поглинання полімерних Тi-вмісних матеріалів при індукованому УФ-опроміненні.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, гідроксиетилметакрилат, поліуретан, ізопропоксид титану, термічна стабільність, механічна міцність, оптичне поглинання.

SUMMARY. The thermophysical and optical properties of organic-inorganic copolymers (OIC) on the basis of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and titanium tetraisopropoxide as well as organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPN) on the basis of polyurethane (PU) network and OIC with varying ($-\text{TiO}_2-$) fragments in the polymeric chain of polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) were studied. It was established that introduction of a Ti-component into the composition of OI IPN improves thermal stability, mechanical durability on a break in the with the content of the 2.0–3.5 % wt of ($-\text{TiO}_2-$) fragments. With the increase of ($-\text{TiO}_2-$) fragments content the ability of optical absorbance of polymeric Ti-containing materials at induced UV-radiation rises.

Keywords: interpenetrating polymer networks, polyhydroxyethylmethacrylate, polyurethane, titanium isopropoxide, thermal stability, mechanical durability, optical absorbance.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
2. Young S.K. // U.S. Army Res. Laboratory: Report, 2002. -P. 1–19.
3. Wu C.S. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -92. -P. 1749–1757.
4. Серов В.Г., Гомза Ю.П., Литвяков В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 3. -С. 66–71.
5. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -94. -P. 400–405.
6. Chiu W.-M., Yang C.-F., Chao Y.-H. // Ibid. -2007. -103, № 4. -P. 2271–2280.
7. Endo Y., Kawaguchi M., Kato T. et al. // Polymer. -2002. -43. -P. 3863–3872.
8. Li S., Shah A., Hsieh A. J. et al. // Ibid. -2007. -48. -P. 3982–3989.
9. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M. et al. // Europ. Polym. J. -2006. -42. -P. 2977–2986.
10. Widmaier J.-M., Bonilla G. // Polym. Adv. Technol. -2006. -17, № 9–10. -P. 634–640.
11. Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. // J. Mater. Chem. -2005. -15. -P. 3380–3383.
12. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С. и др. // Вопросы химии и хим. технол. -2012. -№ 3. -С. 54–59.
13. Alekseeva T.T., Martynyuk I.S., Babkina N.V. et al. // Glass Phys. Chem. -2014. -40, № 1. -P. 17–25.
14. Feldstein M. M., Roos A., Chevallier C. // Polymer. -2003. -44. -P. 1819–1825.
15. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007.
16. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М: Химия, 1976.
17. Бабкина Н.В., Мартынюк И.С., Алексеева Т.Т. // Полимер. журн. -2013. -35, № 3. -С. 237–242.
18. Алексеева Т.Т., Мартынюк И.С., Козак Н.В. и др. // Вопросы химии и хим. технол. -2013. -№ 1. -С. 66–71.
19. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110. -P. 435–441.
20. Bityurin N., Kuznetsov A.I., Kanaev A. // Appl. Surface Sci. -2005. -248, № 1–4. -P. 86–90.
21. Kameneva O.V., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. // Dokl. Physics. -2006. -51, № 3. -P. 103–105.

Поступила 19.06.2015

СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ: ОСВІТА, НАУКА, ВИРОБНИЦТВО

21–25 вересня 2015 року в Харкові відбувся черговий VII Український з'їзд з електрохімії, організований науковою радою НАН України з проблеми “Електрохімія”, Національним технічним університетом “Харківський політехнічний інститут”, Харківським національним університетом ім. В.Н.Каразіна й Інститутом загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України.

У роботі з'їзду взяли участь близько 120 делегатів (у тому числі більшість складу наукової ради з проблеми “Електрохімія”), серед яких члени Національної академії наук України, співробітники академічних інститутів і викладачі вузів, інженери, аспіранти майже з усіх регіонів: Києва, Харкова, Дніпропетровська, Львова, Одеси, Сум, Хмельницького, Кривого Рогу, Полтави, Сімферополя. Учасників привітали та побажали плідної роботи почесний ректор НТУ “ХПІ” член-кореспондент НАН України Л.Л.Товажнянський, проректор НТУ “ХПІ” професор Р.П.Мигущенко, проректор ХНУ ім. В.Н.Каразіна професор Ю.В.Холін, заступник голови наукової ради з проблеми “Електрохімія” професор Ф.Й.Данилов.

Наукова програма з'їзду включала понад півтори сотні доповідей з актуальних проблем сучасної електрохімії за наступними пріоритетними напрямками: хімічні джерела електричної енергії, електрохімічні методи аналізу (сенсори), нанoeлектрохімія, гальванічні процеси та функціональні покриття, новітні електродні матеріали, кінетика електродних процесів, електрокаталіз, електрохімія органічних сполук, високотемпературна електрохімія, теорія і практика іонних провідників, електрохімічні проблеми корозії і протикорозійного захисту металів та ін. Ці проблеми були розглянуті під час роботи пленарної сесії та 5 секцій, на яких було зроблено 62 доповіді, з них 8 — пленарні.

Пленарну сесію відкрив академік НАН України С.В.Волков (ІЗНХ НАНУ), який у своїй доповіді відзначив, що 2015 рік по праву ювілейний для електрохімії. В цьому році наукова громадськість відзначала ювілейні дати від дня народження видатних вчених, академіків — 150-річчя В.О.Кистяковського, 120-річчя О.Н.Фрумкіна і О.І.Бродського, 115-річчя Б.П.Нікольського, 105-річчя Я.М.Колотиркіна, 90-річчя О.М.Барабошкіна, 85-річчя О.В.Городиського. У 2015 році виповнилось 270 років від дня народження А.Вольта, 230 років — Т.Гротгуса, 175 років — Ф.Кольрауша, 125 років від дня народження Я.Гейровського — вчених, які започаткували основи електрохімічної науки. Акцент було зроблено на актуальних для України проблемах сучасної електрохімії, здобутках і авторитеті вітчизняних вчених, про що свідчать особисті зустрічі доповідача з відомими

ми вченими на численних міжнародних наукових форумах, що відбувались на теренах колишнього СРСР, Японії, Франції, Італії, Угорщини, Ізраїлю тощо.

Про історію створення наукових шкіл Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” та досягнення хімічних кафедр йшлося у виступі члена-кореспондента НАН України Л.Л.Товажнянського (НТУ “ХПІ”). У вересні цього року відзначалась славетна дата — 130-річчя з дня заснування Харківського практичного технологічного інституту, який згодом перетворився на найсучасніший навчальний заклад — Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. Традиції університету закладені такими видатними особистостями як лауреат Нобелівської премії академік Л.Д.Ландау, академіки М.М.Бекетов, П.Г.Будніков, А.К.Вальтер, О.М.Ляпунов, К.Д.Синельников, В.А.Стеклов, Г.Ф.Проскура, В.І.Атрощенко, А.С.Бережний, почесні доктори М.Є.Жуковський, Д.І.Менделєєв та багато інших. Зараз підготовка спеціалістів для хімічної галузі здійснюється в НТУ “ХПІ” на трьох факультетах з 17 спеціальностей.

“Історія, сьогодення та перспектива розвитку електрохімічної науки в НТУ “ХПІ” та ХНУ ім. В.Н.Каразіна — тема доповіді Б.І.Байрачного, В.І.Ларіна, Г.Г.Тулського (НТУ “ХПІ”, ХНУ). Б.І.Байрачний розповів про провідних вчених кафедр, яка була заснована у 1930 році, їх основні здобутки в галузі електрохімічних виробництв: електроосадження металів і сплавів, анодне окислювання алюмінію, титану, цирконію (професор Н.А.Марченко); впровадження на акумуляторних заводах технології виробництва від'ємної маси залізо-нікелевих лужних акумуляторів (професор Ф.К.Андрющенко); розробка полілігандних електролітів осадження цинку, нікелю, срібла, олова та сплавів (професор В.В.Орехова); інтенсифікація процесів електролізу з отриманням хлору і водню (професор А.К.Горбачов).

У доповіді М.Д.Сахненка та М.В.Ведь (НТУ “ХПІ”) проаналізовано філософські аспекти проблеми синтезу гальванічних сплавів з синергетичними властивостями, визначено передумови прояву ефекту при формуванні покриттів багатоконпонентними сплавами, на прикладі подвійних та тернарних сплавів заліза проілюстровано вплив головних чинників електролізу на склад і морфологію покриттів.

“Композиційні матеріали на основі оксидів титану, модифікованих платиною: отримання, фізико-хімічні властивості та електрокаталітична активність” — тема повідомлення О.Б.Величенка, О.І.Касьян (УДХТУ). Автори показали, що склад, фізико-хімічні і напівпровідникові властивості, а також електрокаталітична активність одержаних композитів

залежить від природи матеріалу підложки, товщини платинового покриття і температури обробки. Запропоновано використовувати пік відновлення сполук платини, що містять кисень, як кореляційний параметр для прогнозування електрокаталітичної активності.

Доповідь М.О.Мчедлова-Петросяна від колективу співавторів Ю.Т.М.Аль-Шуучі, Н.Н.Камневої, С.В.Шеховцова, А.І.Мариніна, А.П.Кришталь (ХНУ, Національний університет харчових технологій) присвячена дослідженню колоїдно-хімічних властивостей золей фуллерену-60 в ацетонітрилі та його сумішах з бензолом і толуолом, а також ряді інших органічних розчинників. На відміну від водних колоїдних розчинів фуллеренів організми надзвичайно чутливі навіть до найменших добавок електролітів, що викликають коагуляцію при концентраціях у середньому на два-три порядки менших порогів швидкої коагуляції, встановлених для гідрозолей. Як і у випадку гідрозолей, коагуляція від'ємно заряджених колоїдних часток електролітами відбувається у відповідності з правилом Шульце-Гарді. Дані про порогові швидкої коагуляції і результати електрофоретичного титрування розглянуті в термінах теорії Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека.

Про взаємозв'язок швидкості корозійного руйнування конструкційних матеріалів (зокрема сталі 17ГІСУ) та ступеня наводнювання в присутності сірководню йшлося у доповіді М.С.Хоми, М.Р.Чучмана, Б.М.Дацко (ФМІ НАНУ). У розчинах, насичених сірководнем, незалежно від рН та швидкості корозії концентрація водню в сталі 17ГІСУ досягає максимальних значень $\sim 29.9\text{--}34.0$ мл/100 г М. За відсутності H_2S наводнювання сталі в 4–7 разів менше і дифузійно-рухливий водень складає всього $\sim 30\text{--}50$ % від сумарного його вмісту.

Огляд О.М.Калугіна, представлений від авторів Б.А.Мареха, Ю.В.Ворошилова, Е.В.Лукінова, В.А.Коверга, А.Ідріссі, А.К.Адья (ХНУ, Університет природничих наук і технологій, Ліль, Франція, Університет Аберті Данді, Великобританія) стосувався сучасного використання іонних рідин та їх бінарних сумішей з молекулярними рідинами в різноманітних галузях електрохімії. Представлено результати експериментального дослідження і молекулярного моделювання мікроскопічної будови, розглянута роль специфіки міжчасткових взаємодій у формуванні транспортних властивостей відповідних систем.

Доповідь члена-кореспондента НАН України А.О.Омельчука “Фторид-іонні джерела струму” була представлена співавтором Р.М.Пшеничним на засіданні секції “Електрохімічна енергетика та моніторинг довкілля”. В ній йшлося про концепцію створення хімічних джерел струму на основі твердих електролітів з високою уніполярною фторид-іонною провідністю. В якості твердих електролітів запропоновано використовувати тверді розчини гетеровалентного заміщення на основі фторидів олова та свинцю, а як

електродні матеріали — композиції на основі фторидів РЗЕ і деяких перехідних металів різних ступенів окиснення, фторованого вуглецю та високодисперсних матеріалів. Для систем такого типу характерна висока питома енергія та ємність.

Секція “Функціональні покриття”. В ключовій доповіді Ю.Є.Скнара і Ф.Й.Данилова (УДХТУ) надано аналіз результатів досліджень закономірностей кінетики електровідновлення іонів металів сімейства заліза з метансульфонатних електролітів. Встановлено і експериментально обґрунтовано механізм електроосадження металів та їх сплавів, вивчено структуру і фізико-хімічні властивості отриманих покриттів із метансульфонатних електролітів. Застосування метансульфонатних електролітів було також висвітлено в низці доповідей з УДХТУ: Т.В.Лук'яненко, О.Б.Шмичкової, О.Б.Величенка “Вплив іонних добавок на електроосадження діоксиду свинцю з метансульфонатних електролітів”; А.В.Цуркан, О.О.Васильєвої, В.С.Проценка, Ф.Й.Данилова “Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі заліза з метансульфонатного електроліту” та ін.

Загалом на секції було представлено 13 доповідей, серед яких слід відзначити доповіді фахівців з НТУ “ХПІ” про функціональні покриття металами і сплавами (Д.С.Андрощук, М.Д.Сахненко, В.О.Хижняк, М.М.Проскурін “Формування каталітичних покриттів на сплавах алюмінію плазово-електролітичним окисненням”, Г.В.Каракуркчі, М.В.Ведь, Ю.І.Єрмоленко, Л.П.Фоміна “Функціональні покриття сплавами заліза з молібденом і вольфрамом”, В.В.Штефан, Б.І.Байрачний “Функціональні покриття в ядерній енергетиці”), з ІЗНХ НАНУ доповіді В.С.Кублановського, В.М.Никитенка, С.В.Бика “Енергетичні параметри розряду комплексоноватих палладію(II)”, О.Л.Берсирова “Електрохімія наноструктурованих тонких плівок суперсплавів Zr_{6-8} -металів”.

Секція “Розчини електролітів”. Із зацікавленням був зустрінутий представлений Г.О.Цирліною (Московський державний університет ім. М.В.Ломоносова, РФ) огляд низки оригінальних робіт, в яких приводяться закономірності електрохімічного синтезу поліоксометалатів, а також явищ, що їх супроводжують: адсорбції та переносу електронів. Адсорбція поліоксометалатів на межі розділу твердий і рідкий електрод / розчин обумовлює самозбірку з утворенням компактних шарів, стабілізованих сумісною адсорбцією менших катіонів. Наведено приклади для ізополіаніонів з низькою симетрією, гетерополіаніонів, а також для високосиметричних поліоксометалатів Кеггін-типу.

Синтезу нових алкілсульфідних клатрохелатів заліза і кобальту (II), модифікованих термінальними поліароматичними групами, вивченню їх електрохімічних і адсорбційних властивостей, отриманню нових гібридних вуглецевих матеріалів, що містять клатрохелати, було присвячено повідомлення Н.В.Чорненької від колективу авторів — Д.О.Орансько-

го, С.А.Григор'єва, В.В.Новікова, Я.З.Волошина, О.А. Варзацького (ІЗНХ НАНУ, Інститут елементоорганічних сполук ім. О.Н.Несмеянова РАН). Вивчення впливу катіонного складу розчину на електрохімічне відновлення лінійних тіосульфатних комплексів міді (I) та срібла (I) — тема доповіді Е.А.Стезєрянського, І.А.Гур'янової-Доскоч, А.О.Омельчука (ІЗНХ НАНУ). Показано, що електрохімічно активною при відновленні таких комплексів є іонна пара $\{Cat[M(S_2O_3)_2]\}^{2-}$. Отримані під керівництвом О.М.Калугіна (ХНУ) результати з будови і фізико-хімічних властивостей іонних рідин як особливого класу електролітів були представлені у трьох повідомленнях: “Асоціація та міжчасткові взаємодії в розчинах солей літію в пропіленкарбонаті, γ -бутиролактоні і суміші пропіленкарбонату з 1,2-диметоксигетаном (1:1)”;

“Електропровідність розчинів імідазолієвих іонних рідин у пропіленкарбонаті в широкому інтервалі концентрацій”;

“Структура та розподіл електронної густини в іонній парі $[Bmim][PF_6]$ ”. В.В.Полтавець, В.Ф. ВАРГАЛЮК представили результати дослідження процесу електроокислення іонів на платиновому електроді в перхлоратному електроліті із застосуванням як традиційно електрохімічних методів, так і квантово-хімічного моделювання, а О.В.Демчишина від колективу авторів — В.Ф.Варгалока, В.А.Полонського, Л.В.Борщевич — доповіла про електрохімічні властивості монозамішених аквакомплексів нікелю (ДНУ). Виступ В.В.Матвєєва (УДХТУ) стосувався підстав теорії перекристалізації твердих реагентів при електрохімічних реакціях; А.Т.Ходько (Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАНУ) навіс дані з порівняльного вивчення методом кріомікроскопії електрокінетичних явищ у воді і водних розчинах кріопротекторів; “Термодинаміка конверсії іонів літію в катіони Цунделя в *n*-спиртах і у воді” — тема повідомлення В.І. Булавина, І.Н. В'юнник (НТУ “ХПІ”, ХНУ).

Секція “Електрохімічна енергетика і моніторинг довкілля”. Принципи і методи створення метал-вуглецевих композитних матеріалів як електрокатализаторів паливних елементів представив Ю.К.Пірський (ІЗНХ НАНУ). Проведені дослідження і аналіз літературних даних стали підґрунтям для визначення природи і типу активних центрів композиційних електрокатализаторів відновлення кисню. Про методики високотемпературного синтезу (450–700 °С) нанокомпозиту $C/LiFePO_4$ — катодного матеріалу для літій-іонного акумулятора, його структуру, електрохімічні властивості йшла мова у доповіді Е.В.Панова від колективу співавторів О.В.Потапенка, Ю.О.Тарасенка, М.Т.Картеля, В.А.Галагуза (ІЗНХ НАНУ, ІХП НАНУ). Можливість використання спектроскопії електрохімічного імпедансу в дослідженні ефектів розряду елементів $Li||LiMn_2O_4$ — тема доповіді К.Д.Першиної (МВЕЕ НАНУ). Ю.В.Погоренко (ІЗНХ НАНУ) розповіла про дослідження провідності та іонної рухливості твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSn_{4+x}$,

отриманих методом твердофазного синтезу. Показано відповідність одержаних сполук вимогам, що пред'являють до твердих електролітів, можливість їх використання для створення електрохімічних пристроїв різного функціонального призначення. М.Д.Кошель (УДХТУ) привів результати дослідження електрохімічних властивостей композитних електродів, виготовлених на основі синтезованого первинного гідроксиду заліза-2, методами потенціодинамічного і гальваностатичного циклування.

Про новий електрохімічний сенсор на основі кремнезему, модифікованого 1-метилімідазолієм хлоридом, йшлося у повідомленні А.Пантелеймонова, О.Ткаченко, М.Онїжук, Ю.Холіна, Й.Гушикема (ХНУ, Державний університет Кампінас, Бразилія). Ще кілька доповідей, що стосувалися моніторингу довкілля, були зроблені Г.С.Васильєвим, Ю.С.Герасименко (НТУУ “КПІ”), Д.О.Сидоровим, О.А.Пудом, П.Є.Дуборіз (ІБОНХ НАНУ), В.Р.Івашківим, М.С.Хоною, М.Р.Чучман, Е.І.Личківським (ФМІ НАНУ).

Секція “Фундаментальні проблеми електрохімії”. Від ІЗНХ НАНУ було представлено 5 доповідей: про фотоелектрохімічні та електрокаталітичні властивості наноструктурованих напівпровідникових електродів йшлося у повідомленні Г.Я.Колбасова, С.В.Волкова, І.А.Русецького, В.С.Воробець, І.А.Слободянюка; про дослідження процесу дифузії при інтерналяції літію в катод $C/LiFePO_4$ методами циклічної вольтамперометрії і спектроскопії імпедансу — у доповіді Е.В.Панова, О.В.Потапенка, В.А.Галагуза; тема повідомлення К.О.Каздобіна, К.Д.Першиної — “Спектроскопія електрохімічного імпедансу: моделювання багатофазних процесів”; М.О.Данилов розповів про методи отримання каталітичних електродних матеріалів і результати дослідження їх характеристик у джерелах струму; О.С.Крупнікова — про наногетероструктурні каталізатори електровідновлення кисню на основі вуглецевих трубок і 3d-металів.

Про дослідження початкових стадій електрокристалізації міді з водних розчинів із застосуванням квантово-хімічного моделювання і методу хронопотенціометрії йшла мова у повідомленні В.А.Полонського, В.Ф.Варгалока, С.І.Оковитого, О.С.Стець, А.І.Щукіна (ДНУ); колективом авторів — О.І.Кунтій, О.Я.Добровецька, І.В.Салдан, О.В.Решетняк, І.Л.Левчук, С.А.Корній (НУ “Львівська політехніка, ЛНУ, ФМІ НАНУ) — запропоновано метод одержання наноструктурних біметалевих систем імпульсним електролізом у середовищі органічних апротонних розчинників, встановлено залежність вмісту компонентів в осаді від значення катодного потенціалу та складу електроліту; “Електропровідність тонких шарів водних розчинів електролітів на межі з повітрям” — тема повідомлення Д.Г.Корольчука, В.Г.Нефедова (УДХТУ).

Секція “Технічна електрохімія”. Доповідь Ф.Д.Манілевича, Л.Х.Козіна, О.І.Лісогора, А.В.Куцого

(ІЗНХ НАНУ) стосувалась вивчення закономірностей катодного виділення водню на електродах, виготовлених на основі порошку карбіду вольфраму. Показано перспективність використання таких електродів при отриманні водню електролізом водних розчинів, для підвищення активності електродів на основі карбіду вольфраму в кислих електролітах автори пропонують використовувати добавки срібла, в лужних — ванадію. Про синтез у нітратних розплавах нанокристалічних оксидів феруму, а також їх літійованих форм йшлося у доповіді Е.В.Панова, С.М.Мальованого, О.В.Потапенка (ІЗНХ НАНУ). Проведене тестування електродів із синтезованого $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ показало можливість їх застосування як анодного матеріалу літій-іонних акумуляторів. Вдосконаленню сульфатнокислотного методу електрохімічного синтезу водню було присвячено повідомлення Г.Г.Тульського, Л.І.Скаткова, В.П.Гомозова, С.А.Лещенко. Обґрунтовано проведення деполіаризації анодного процесу за рахунок окиснення SO_2 . Випробування лабораторного електролізера підтвердили ефективність сульфатнокислотного циклу отримання водню в порівнянні з водно-лужним. Ю.С.Дзязько від колективу співавторів з ІЗНХ НАНУ, НУХТ, Інституту фізичної хімії та електрохімії ім. О.Н.Фрумкіна РАН представила результати дослідження електродіалізного знесолення молочної сироватки. Встановлено взаємозв'язок між морфологією і функціональними властивостями органо-неорганічних мембран, що використовувались у процесі розділення. Знайдено оптимальні умови процесу електродіалізу. Усні повідомлення на секції були також зроблені молодими дослідниками: А.Г.Атапіним, Д.В.Гиренко (УДХТУ), А.О.Правдою (ХНУ), Л.В.Грицай, Л.А.Молотовською (ІЗНХ НАНУ), Д.Ю.Ушаповським, О.Л.Смирновою (НТУУ“КПІ”), О.Я.Добровецькою (НУ “Львівська політехніка”).

Оргкомітетом з'їзду відзначено, що кращі доповіді від молодих вчених були представлені Р.М.Пшеничним, О.Я.Добровецькою, Г.В.Каракуркчі, Л.В.Грицай, А.Г.Атапіним, Ю.В.Погоренко. Що стосується стендової сесії, то з 30 постерів комісією були визначені наступні: перше місце — В.В.Штефан,

О.Ю.Смірнова, Т.В.Школьнікова, Т.В.Мельник, А.С.Єпифанова, Т.Н.Токайчук, А.В.Креч, С.В.Шевякін, О.О.Смірнов, В.А.Зук, Р.А.Рудь “Модельні уявлення про механізм електрохімічного синтезу функціональних покриттів” (НТУ“ХПІ”, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, ПАО “Коннектор”, ПАО “Укрнафтохімпроект”, Науково-технічний комплекс “Ядерний паливний цикл” ХФТІ); друге місце — І.А.Новосолова, О.М.Федоришена, С.В.Кулешов, М.О.Карпушин “Електрохімічний синтез нанодисперсних порошків карбіду вольфраму для електрокаталізу” (ІЗНХ НАНУ); Т.М.Панчишин, О.С.Крупеннікова, О.С.Тупчієнко, Ю.К.Пірський “Лабораторний воднево-кисневий паливний елемент з полімерною протонпровідною мембраною” (ІЗНХ НАНУ); третє місце — І.С.Вовчинський, О.М.Калугін “Молекулярно-динамічне моделювання розчинів тетрафтороборату 1-1'-спіробіпірролідінію в ацетонітрилі” (ХНУ); Л.В.Сусь, О.І.Кунтій, І.В.Салдан, О.В.Решетняк, С.А.Корній “Осадження нанорозмірних частинок золота імпульсним електролізом у середовищі органічних апротонних розчинників” (НУ “Львівська політехніка”, ЛНУ, ФМІ НАНУ).

Підводячи підсумки, академік С.В.Волков відзначив, що, незважаючи на важкі часи, наука продовжує розвиватися, електрохімія живе в фундаментальній, технічній та прикладній частинах. Можливо, наступний з'їзд слід присвятити саме прикладним аспектам електрохімії. Заступник голови наукової ради професор Ф.Й.Данилов зауважив, що тематика з'їзду відповідала всім напрямкам світової науки, на жаль, темпи розвитку електрохімії в Україні гальмуються відсутністю нового обладнання, що не дає змоги проводити дослідження на світовому рівні.

На з'їзді було затверджено звіт наукової ради з проблеми “Електрохімія” за роки після проведення VI з'їзду, роботу визнано задовільною. Наступний VIII з'їзд заплановано провести у 2018 році.

Висловлено подяку оргкомітету, співробітникам НТУ “ХПІ”, НТУ ім. В.Н.Каразіна за бездоганну організацію роботи форуму, прекрасно оформлений збірник наукових праць, зустріч з майстрами художньої самодіяльності на чудовій концертній програмі.

Т.С. Глушак