

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 79
март
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С., ВОЛКОВ С.В. Внесок В.І.Вернадського в кристалохімію 3

Неорганічна та фізична хімія

БАРАНЕЦЬ С.О., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С., НІКОЛЕНКО А.С., ВОЛКОВ С.В. Синтез та будова селеноброміду рутенію $Ru_2Se_6Br_{12}$ 7

КОБИЛЯНСЬКА С.Д., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Дослідження електрофізичних властивостей систем $Li_{0.5-x}Na_xLa_{0.5}TiO_3$ та $Li_{0.5-x}Na_xLa_{0.5}\square\{Nb,Ta\}_2O_6$ 10

ТРЕТЯК М.А., РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., БЕЛЯКОВ В.М. Неорганічні іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду титану як перспективні іоніти для вилучення іонів літію 15

ЯЦКІН М.М., СТРУТИНСЬКА Н.Ю., СЛОБОДЯНИК М.С., ЗАТОВСЬКИЙ І.В., БАУМЕР В.М. Кристалотворення складних фосфатів у розчинах-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{III}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{III} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) 21

ФЕДОРОВ Я.В., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ТРУНОВА О.К., МЕЛЬНИК О.В. Синтез та дослідження комплексу $Eu(III)$ з метакроїлацетофеноном та металополімеру на його основі 25

ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛІНА І.І., ЗІНЧЕНКО О.Ю. Синтез, будова, протимікробна активність хелатів $SnCl_4$ з піридиноілгідрозонами ароматичних альдегідів 33

Електрохімія

ТКАЛЕНКО Д.А., КУБІАНОВСЬКИЙ В.С., ВИШНЕВСЬКА Ю.П., ПРИСЯЖНИЙ В.Д., БІЛЕЦЬКИЙ С.В. Альтернативна версія про природу анодного ефекту 40

КУЦІЙ А.В., МАШКОВА Н.В., МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗІН Л.Х. Закономірності виділення водню на сталевих катодах, поверхнево модифікованих пентаоксидом ніобію, при електролізі лужного розчину 45

ВАРГАЛЮК В.Ф., ПОЛОНСЬКИЙ В.А., СТЕЦЬ О.С., БАЛАЛАСВ О.К. Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід 51

Органічна хімія

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ПІКУН Н.В. Аміді поліфтороалкантіокарбонових кислот 59

СВАЛЯВІН О.В., ОНИСЬКО М.Ю., ТУРОВ О.В., ЛЕНДЄЛ В.Г. Синтез та хімічні властивості 8-бромометил-8-метил-4-оксо-5-феніл-4,5,7,8-тетрагідро-2H-піразоло[4,3-e][1,3]тіазоло[3,2-a]піримідині триброміду 74

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України

Содержание

Колонка редколлегии

ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., ВОЛКОВ С.В. Вклад В.И.Вернадского в кристаллохимию	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

БАРАНЕЦ С.А., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., НИКОЛЕНКО А.С., ВОЛКОВ С.В. Синтез и строение селенобромида рутения $Ru_2Se_6Br_{12}$	7
КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Исследование электрофизических свойств систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\square\{Nb,Ta\}_2O_6$	10
ТРЕТЯК М.А., РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., БЕЛЯКОВ В.Н. Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как перспективные иониты для извлечения ионов лития	15
ЯЦКИН М.М., СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЗАТОВСКИЙ И.В., БАУМЕР В.Н. Кристаллообразование сложных фосфатов в растворах-расплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{III}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{III} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)	21
ФЕДОРОВ Я.В., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ТРУНОВА Е.К., МЕЛЬНИК О.В. Синтез и исследование комплекса $Eu(III)$ с метакроилацетофеноном и металлополимера на его основе	25
ШМАТКОВА Н.В., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ЗИНЧЕНКО О.Ю. Синтез, строение и противомикробная активность хелатов $SnCl_4$ с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов	33

Электрохимия

ТКАЛЕНКО Д.А., КУБЛАНОВСКИЙ В.С., ВИШНЕВСКАЯ Ю.П., ПРИСЯЖНЫЙ В.Д., БЕЛЕЦКИЙ Е.В. Альтернативная версия о природе анодного эффекта	40
КУЦЫЙ А.В., МАШКОВА Н.В., МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Ф. Закономерности выделения водорода на стальных катодах, поверхностно модифицированных пентаоксидом ниобия, при электролизе щелочного раствора	45
ВАРГАЛЮК В.Ф., ПОЛОНСКИЙ В.А., СТЕЦЬ О.С., БАЛАЛАЕВ О.К. Структура и свойства медных покрытий, электроосажденных из сернокислых растворов, содержащих акриловую кислоту и акриламид	51

Органическая химия

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ПИКун Н.В. Амиды полифторалкантиокарбоновых кислот	59
СВАЛЯВИН О.В., ОНИСЬКО М.Ю., ТУРОВ А.В., ЛЕНДЕЛ В.Г. Синтез и химические свойства 8-бромметил-8-метил-4-оксо-5-фенил-4,5,7,8-тетрагидро-2H-пиразоло[4,3-e][1,3]тиазоло[3,2-a]пиримидиний трибромида	74

УДК 546:544(09)

Р.Є.Гладишевський, С.В.Волков**ВНЕСОК В.І.ВЕРНАДСЬКОГО В КРИСТАЛОХІМІЮ**

Видатний природознавець і мислитель, основоположник геохімії, біогеохімії, радіогеології та інших наук, а головне, вчень про біосферу і ноосферу, академік В.І.Вернадський, чие 150-річчя з дня народження ми відзначаємо сьогодні, був ще й організатором багатьох академічних установ Росії, СРСР, України, у тому числі в 1918 році і Академії наук України. Того ж року він організував і очолив Хімічну лабораторію як самостійну наукову установу в складі фізико-математичного відділення української Академії наук. У 1929 році на базі Лабораторії було засновано Інститут хімії, який у 1945 році перейменований в Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР, а з 1993 року носить ім'я свого фундатора.

До часу організації української Академії наук і її Хімічної лабораторії академік В.І.Вернадський вже був відомим вченим світового рівня. І цього успіху і положення він досяг, обравши на початку свого життєвого шляху — серед багатьох наукових напрямів, які входили в коло його інтересів, — мінералогію і кристалографію. Більш того, В.І.Вернадський теоретично обґрунтував саме кристалохімію як новий науковий напрям: "... кристалохімія — область атомної теорії будови речовини в твердому стані, тісно пов'язана з великими успіхами теоретичних ідей у сучасній фізиці" [1].

Однак повернемося до початку творчої діяльності Володимира Івановича.

В.І.Вернадський ще молодим вченим одержав прекрасну академічну наукову освіту. Студентом слухав лекції Д.І.Менделєєва і В.В.Докучаєва на природничому відділенні фізико-математичного факультету Петербурзького університету. У 1885 році він написав твір "Про фізичні властивості ізоморфних сумішей" і згодом — магістерську дисертацію "Про групу силіманіту і роль глинозему в силікатах", де вперше

використав термін "ізоморфне заміщення". Значення цієї термінології та явища ізоморфізму в період розвитку науки, коли існування атомів ще піддавали сумніву, а про будову твердої речовини не існувало вірогідних експериментальних даних, ми можемо по-справжньому оцінити тільки тепер. Для здобуття посади приват-доцента Московського університету в 1891 році він прочитав та опублікував лекцію "Про поліморфізм як загальну властивість матерії", у якій доводив, що поліморфізм, тобто існування декількох кристалічних модифікацій однієї речовини, є не випадковістю, а закономірною властивістю твердого тіла. У цій роботі він вперше розглянув явище, нині широко відоме як метастабільний стан. У 1893 році В.І.Вернадський почав читати лекції з кристалографії і мінералогії на фізико-математичному факультеті Московського університету. Докторська дисертація В.І. Вернадського "Явища ковзання кристалічної речовини", опублікована в 1897 році, формально присвячена деформаціям зсуву в кристалах, але насправді була, на той час, видатною роботою із загальної кристалографії та кристалофізики. Саме тоді він задумав серію статей під загальною назвою "Етюди з фізичної кристалографії", які в 1909 році були об'єднані в "Лекції з фізичної кристалографії". За сучасними уявленнями лекції стосуються розділів кристалохімії та фізико-хімічного аналізу. Сам автор називав цей науковий розділ хімічною кристалографією. Особливу увагу приділено кристалічній і поверхневій енергії, явищам кристалізації, поліморфізму. Можна сміливо стверджувати, що це були перші кристалохімічні лекції. Зокрема, в них розглянуто поліморфізм амоній нітрату NH_4NO_3 з його чотирма модифікаціями оксидів титану і силіцію TiO_2 і SiO_2 . У цей час опубліковані його важливі праці "Про пусті проміжки в ізоморфних сумішах" та "Про ізо-

мерію в групі алюмо- і ферисилікатів”, які характеризуються вже виключно кристалохімічною методологією. У подальшій роботі В.І. Вернадський розширював кристалохімічні поняття та аналізував розвиток цієї науки з огляду на історичну перспективу.

Роботи В.І.Вернадського про симетрію та кристалічний простір є методологічними і дослідницькими [2]. Слід зауважити, що математичні основи кристалографії і кристалохімії на початку XX сторіччя були не такими, як сьогодні. Зокрема, тензорний аналіз для опису фізичних властивостей кристалів як анізотропного середовища ще практично не використовували. Але розуміння В.І.Вернадським взаємозв'язку симетрії і властивостей кристалу простежувалося в його лекціях з кристалографії у розділах “Закон еліпсоїда і його симетрія” та “Порівняння симетрії еліпсоїда з симетрією кристалічних класів”. У сучасних кристалографії і кристалохімії це розглядається як використання тензорів другого рангу для опису фізичних властивостей кристалів, зокрема еліпсоїдів теплових коливань атомів, деформацій, напруг, магнітної сприйнятливості та деяких інших властивостей. Безумовно, параметри цих еліпсоїдів залежать від симетрії, що і зазначав В.І.Вернадський. У частині лекцій “Декілька зауважень про характер фізичних явищ, які виражаються законом еліпсоїда” подано вказівки щодо опису фізичних властивостей анізотропних матеріалів з урахуванням їхньої симетрії. Ці методичні матеріали використовують опосередковано в лабораторних дослідженнях і в наш час — при описі характеристик текстури полікристалічних речовин за допомогою законів еліпсоїда [3]. Цікаво, що більш наочними виявились міркування саме В.І.Вернадського, ніж при застосуванні тензорного аналізу.

Проте головним “симетрійним” уподобанням В.І.Вернадського в теорії твердого тіла була теорія просторових груп, розроблена Є.С. Федоровим і А.Шенфлісом, а також поняття “кристалічного простору”. В роботі “Про стани фізичного простору” він вводить важливе поняття стану простору, який проявляється в матеріальному середовищі. Так, В.І.Вернадський пише: “В дійсності в глибоких побудовах Федорова і Шенфліса ми маємо геометрично виражені структури простору, в яких тільки і може існувати атомний прояв будови матерії. Це є єдиним геометрично

можливим вираженням атомної будови речовини”. І далі: “... при з'ясуванні більш складних процесів є цілком можливим (і плідним) користуватися при співвідношенні між хімічним складом і речовиною для вираження спостережених правильностей (як показали роботи М.С.Курнакова і його школи, М.І.Степанова та ін.) *багатовимірним простором*. Тим не менше при цьому ми не виходимо з евклідової геометрії”. Сучасні наукові уявлення повністю підтвердили висновки В.І.Вернадського. Зображення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, що потребують наочного застосування проєкцій багатовимірного простору, а також математичний опис атомної будови речовини в особливих випадках порушення регулярної структури кристалічної речовини вимагають поняття багатовимірного простору. Це стосується хімічних сполук з так званою модульованою структурою та сполук з композитною модульованою структурою, опис яких здійснюється з використанням евклідового фізичного простору з чотирма і більше вимірами. Поняття кристалічного простору сьогодні розширені: співвідношення між хімічним складом і структурними характеристиками в композитних структурах визначаються граничним переходом від чотиривимірного простору в реальний тривимірний простір. Поняття кристалічного простору з п'ятьма та шістьма вимірами застосовують для опису квазікристалів — особливого стану і структури твердої речовини.

Важливим є й інше поняття, введене В.І.Вернадським у кристалографію та кристалохімію, — “псевдосиметрія”. Він відзначав, що така будова кристалічних речовин можлива у випадку, коли локальна висока симетрія кристалічної структури притаманна більшій частині просторової ґратки структури речовини, але в загальному вся структура характеризується нижчою симетрією. Вчений переконливо довів, що явище псевдосиметрії пов'язане з мінімумом енергії системи. Це було важливим методологічним передбаченням не тільки для хімії твердого тіла, але і для фізики. Тепер ми знаємо, що ефект порушення симетрії є одним із основних фізичних інструментів теоретичної фізики, а щодо фізики твердого тіла, то варто згадати ефект Яна-Теллера [4].

Істотними є також інші узагальнення, зроблені В.І.Вернадським щодо будови реальних кристалів. На межі XIX і XX століть було зібра-

но достатньо експериментального матеріалу про двійникування кристалів, проте фізико-хімічні та геометричні характеристики цього явища ще чекали свого узагальненого опису. В розділах лекцій з фізичної кристалографії, які були присвячені процесам кристалізації, В.І.Вернадський пише про закони двійникових зростків, а також дає класифікацію двійників, яка для макроскопічної теорії двійникування і дотепер залишилась актуальною. Зокрема виділені двійники зрощування та проростання, кристалічні агрегати і полісинтетичні двійники. Ця класифікація, яку В.І.Вернадський обґрунтовує термодинамічними міркуваннями, знайшла своє підтвердження в мікроскопічній теорії, пов'язаній з порушеннями ідеальної атомної структури. Відомим є його твердження, що симетрія повного двійника завжди є вищою, ніж симетрія його доменів. Незнайомий з поняттям атомної структури, в 1909 році В.І.Вернадський наводить приклади появи в двійниках центру симетрії від нецентросиметричних доменів, а також площин симетрії в результаті зрощування безплощинних доменів.

Серед усіх проявів кристалічного і фізичного просторів найбільше зацікавлення В.І.Вернадського викликало явище енантіоморфізму. Він враховував 219 просторових груп, тоді як 11 просторових груп, які повторювали відповідні інші, не включав у систематику, а різницю між правими і лівими енантіоморфними структурами сполук вважав різницею у властивостях простору їхнього існування. У контексті кристалохімії його міркування повністю відповідали сучасним — структури молекул і кристалів ідентичні за хімічним складом, але не однакові за хімічними і фізичними властивостями, зумовленими симетрією.

У праці “Про пусті проміжки в ізоморфних сумішах” В.І.Вернадський пропонує енергетичну теорію твердих розчинів. Він уперше пояснив явище розпаду твердого розчину на окремі фази, розглянув фазові рівноваги за участю твердих розчинів. У роботі “Парагенезис хімічних елементів у земній корі” (1909 рік) вперше сформульовано важливе кристалохімічне поняття “*ізоморфні ряди*”. Показано, що утворення твердих розчинів і їхня протяжність залежать від багатьох фізико-хімічних чинників. Зокрема, В.І.Вернадський розмістив елементи з однаковою валентністю і подібними хімічними властивостями в ізоморфні ряди, хоча вони іноді не спів-

падають з розташуванням у групах у Періодичній системі елементів. Він запропонував розділення ізоморфних рядів на хімічні і природні. Природні ряди [Si, Ti, Mn, Zr, Sn] і [Al, Fe, Cr, Mn, Ti, V] добре відтворюють кристалохімічні характеристики мінералів, а хімічні, наприклад [V, P, As, Sb, Bi, N], є подібними, з точки зору кристалохімії, хімічними сполуками. Всього В.І.Вернадський представив 18 ізоморфних рядів. У наш час передбачення В.І.Вернадського повністю підтвердилися. Багато мінералів і хімічних сполук, одержаних в лабораторії, є ізоstrukturними або їхні структури належать до серій гомологічних структур. Він не обмежився виведенням ізоморфних рядів і розглянув гетероэлементне заміщення. На основі розуміння процесів утворення і розпаду твердих розчинів В.І.Вернадський зробив багато відкриттів у галузях геохімії і мінералогії, зблизив вчення про живу та неживу природу. У 1918 році він повідомив міжнародне товариство про наявність нікелю та кобальту в живих організмах, а також з'ясував роль живих організмів у кругообігу речовин планети та космічного пилу.

Співпраця В.І.Вернадського з іншими вченими України привела до укорінення кристалографічних міркувань в освітянських закладах і в Академії наук та дала суттєвий поштовх розвитку кристалохімії в Україні. На сьогодні кристалохімічні дослідження неорганічних речовин отримали найбільший розвиток у Львівському національному університеті ім. І.Франка, в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського та НТК “Інститут монокристалів” НАН України.

Розвиток кристалохімії в світі, пов'язаний з відкриттям дифракційних методів вивчення кристалічної структури речовини у 1912 році, змінив наукову думку і напрямки досліджень з хімії твердого тіла. У середині XX сторіччя з бурхливим розвиненням приладобудування та електроніки сталася своєрідна наукова революція в експериментальному визначенні структури речовини. Починаючи з 50-х років поняття, що були введені в світову науку В.І.Вернадським, одержали своє підтвердження на основі вивчення атомної структури речовини. Для прикладу зазначимо, що ідеї В.І.Вернадського є фундаментом кристалохімії інтерметалічних сполук. У працях засновників Львівської кристалохімічної школи

Є.І.Гладишевського та П.І.Крип'якевича були розвинуті поняття ізоморфізму в твердих розчинах на основі інтерметалічних сполук [5]. Зокрема, розширено поняття ізоморфних рядів, для яких отримані такі кількісні характеристики: співвідношення атомних радіусів та об'ємів структурних одиниць, а також хімічний і геометричний вплив фрагментів, характерних для різних структурних типів. Утворення твердих розчинів на основі однієї сполуки може відбуватися одночасно за різними схемами: заміщення чи віднімання частини атомів, заповнення атомами пустот або утворення дефектів. Усе це веде до зміни фізико-хімічних властивостей речовини, що є одним із основних інструментів сучасного матеріалознавства. Розпад твердих розчинів знайшов своє відображення в деталізованій картині діаграм фазових рівноваг. Явище псевдосиметрії було розвинене та доповнене поняттям внутрішньої деформації, яка часто супроводжується невеликими змінами загальної симетрії. При цьому може змінюватись просторова група симетрії структури, але її сингонія залишається тією ж самою. У випадку зміни сингонії, якщо загаль-

ний тип структури з точки зору набору її координаційних многогранників є аналогічним, спостерігаємо явище псевдосиметрії.

Тільки сьогодні, володіючи великим багажем здобутих теоретичних знань і сучасними експериментальними методиками, ми можемо оцінити вагомий науковий доробок Володимира Івановича Вернадського, його геніальні ідеї та далекоглядність.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Некоторые соображения о химической изученности алюмосиликатов / Избранные труды. -Т. 4. -С 229—231.
2. Вернадский В.И. Кристаллография. Избранные труды / Под ред. В.С.Урусова. -М.: Наука, 1988.
3. Печарский В.К., Аксельруд Л.Г., Завалий П.Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // Кристаллография. -1987. -32. -С. 874—877.
4. Shriver D.F., Atkins P.W. Inorganic Chemistry. W.H. -New York: Freeman and Co., 2010.
4. Гладышевский Е.И., Черкашин Е.Е. Твердые растворы на основе металлических соединений // Журн. неорган. химии. -1956. -№ 1. -С. 1394—1401.

Львівський національний університет ім. І.Франка
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.03.2013

УДК 546.96.23.14

С.А.Баранец, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко,
Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский, А.С.Николенко, С.В.Волков

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СЕЛЕНОБРОМИДА РУТЕНИЯ $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$

Взаимодействием $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с Se_2Br_2 при температуре 100°C получен первый селенобромид рутения $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$, идентифицированный химическим анализом, рентгенографически и КРС-спектроскопически. Методом поликристалла проведен рентгеноструктурный анализ $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$: пространственная группа $P2_1/c - e^{20}$, $Z=4$, символ Пирсона $mP80$, $a = 8.57201(18)$, $b = 19.0059(4)$, $c = 16.6004(3)$ Å, $\beta = 118.341(2)^\circ$. Структуру соединения можно представить в виде укладки изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})\text{Br}_2\text{Ru}(\mu\text{-Se}_2\text{Br}_2)(\mu\text{-SeBr})_2\text{RuBr}_2(\text{SeBr}_2)$.

ВВЕДЕНИЕ. В ряду изученных халькогенгалогенидов рутения преобладают его тиохлориды. Взаимодействием металлического рутения с дихлоридом серы при 140°C [1] получены: биядерные комплексы с мостиками хлора $\text{Ru}_2\text{S}_4\text{Cl}_{13}$ и $\text{Ru}_2\text{S}_3\text{Cl}_8$ строения $\text{Cl}_2(\text{SCL}_2)\text{Ru}^{+2}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCL}_2)_3$ и $(\text{SCL}_2)_3\text{ClRu}^{+2}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}^{+2}\text{Cl}(\text{SCL}_2)_3$ соответственно, а также гетероядерный комплекс $\text{RuS}_4\text{Cl}_{12}$ строения $\text{Cl}_3\text{S}^{+4}[\text{Cl}_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCL}_2)_3]$, в котором рутений и сера формируют каждый свое октаэдрическое окружение $\text{Cl}_3\text{Ru}^{+3}(\text{SCL}_2)_3$ и $\text{Cl}_3\text{S}^{+4}\text{Cl}_3$. Известен также биядерный комплекс с сульфидными мостиками строения $\text{RuCl}_4(\text{S}_2)\text{RuCl}_4$ [2].

Для синтезированных из $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Se} + \text{SeCl}_4$ или $\text{Te} + \text{TeCl}_4$ в среде SOCl_2 селенохлорида RuSe_2Cl_7 и теллурахлорида $\text{RuTe}_2\text{Cl}_{12}$ рутения данные РСА получить не удалось, и выводы об их строении пришлось сделать на основании спектроскопических данных и данных по строению соединений родия, осмия и платины аналогичного состава. Так, селенохлорид рутения (III) — это биядерный комплекс состава $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_4$ и строения $(\text{SeCl}_2)\text{Cl}_3\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SeCl}_2)\text{RuCl}_2(\text{SeCl}_2)_2$. Теллурахлорид рутения (IV) — гетероядерный комплекс состава $\text{RuCl}_4(\text{TeCl}_4)_2$, в котором октаэдр $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ связан с двумя “лигандными” пирамидами $(\text{TeCl}_3)^+$, имеющими контакты атомов теллура с атомами хлора окружения рутения, при этом координация атомов теллура дополняется тоже до октаэдра, хотя и сильно искаженного [3].

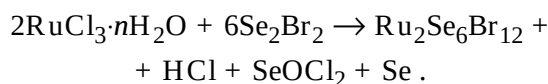
В этой работе описаны синтез и строение

впервые полученного селенобромид рутения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селенобромид рутения синтезирован при взаимодействии гидроксохлорида рутения $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 г) с монобромидом селена Se_2Br_2 (10 мл). Реакционную смесь сначала нагревали в нижней части незапаянного Г-образного реактора при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 120 ч для максимального удаления из нее газообразных продуктов реакции: HCl и SeOCl_2 . Затем запаянный реактор нагревали еще 180 ч при 100°C при периодическом встряхивании реакционной смеси. По окончании синтеза жидкий маточник перевели в верхнюю часть реактора, замораживали в жидком азоте и только после этого реактор вскрывали. Полученный твердый продукт синтеза тщательно промывали CCl_4 и высушивали в вакууме.

Элементный анализ комплекса проводили на рентгенфлуоресцентном спектрометре ElvaX Light. Найдено, %: Ru — 12.34, Se — 27.83, Br — 59.83. $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$. Вычислено, %: Ru — 12.37, Se — 28.98, Br — 58.65.

Получение черного кристаллического порошка селенобромид рутения состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ может происходить по схеме:



Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon,

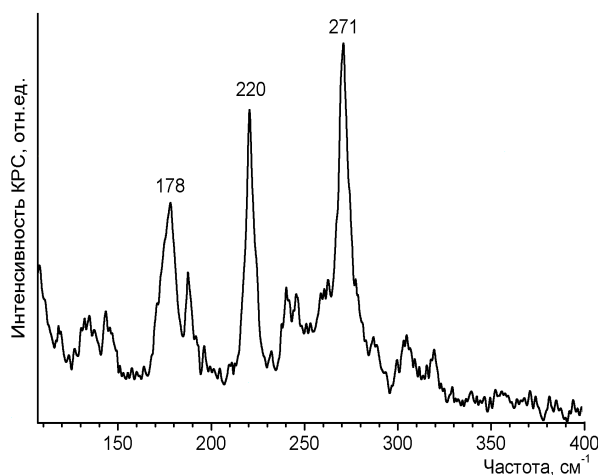


Рис. 1. Спектр КРС комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$. $\lambda = 514.5$ нм.

оснащенного охлаждаемым CCD- детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~ 1 мкм при мощности излучения около 0.1 мВт.

Спектр КРС, измеренный для селенобромида рутения $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$, представлен на рис. 1. Используя фрагментарный подход и имеющиеся литературные данные, сделано отнесение линий в спектре КРС. К валентным колебаниям связи Ru-Br отнесены линии 187, 178 см^{-1} . В работе [4] подобной связи соответствует линия 201 см^{-1} . В работах [5, 6] линии в области 190—230 см^{-1} относят к колебаниям связей M-Se (где M — Ru, Rh, Pd), так что сильная линия в спектре КРС $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ 220 см^{-1} отнесена к колебаниям связи Ru-Se. Колебания связей Se-Se в кольцевых молекулах Se_8 проявляются в спектрах КРС в области 240—270 см^{-1} [7], что соответствует в спектре комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ линии 240 см^{-1} . И, наконец, сильная линия 271 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи Se-Br, тогда как сильная линия 107 см^{-1} — к симметричному деформационному колебанию связей Se-Se-Br в соответствии с отнесением этих линий в спектре КРС молекулы Se_2Br_2 [6].

В связи с отсутствием удовлетворительных по размеру монокристаллов для расшифровки кристаллической структуры был применен метод поликристалла. Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллического образца получен на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-

прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод нахождение ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge (111) типа Иоганссона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [8].

Определение сингонии, индентирование параметров элементарной ячейки проведено аналитическим методом по алгоритму Вернера, с использованием программы N-TREOR09 [9]. Структура расшифрована прямыми методами, с помощью программы EXPO2009 [10]. Предварительное уточнение структуры выполнено МНК по методу Ритвельда [11], с аппроксимацией рефлексов функцией профиля псевдо-Войта, в фиксированном изотропном приближении для параметров смещения атомов с применением программы FullProf.2k (версия 5.20) [12] из пакета программ WinPLOTR [13]. Стандартизация структурных данных осуществлена с помощью программы STRUCTURE TIDY [14], визуализация структуры — по программе DIAMOND [15].

Соединение $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ кристаллизуется в собственном структурном типе: пространственная группа $P2_1/c - e^{20}$, $Z=4$, символ Пирсона $mP80$, $a = 8.57201(18)$, $b = 19.0059(4)$, $c = 16.6004(3)$ Å, $\beta = 118.341(2)^\circ$, $V = 2380.37(9)$ Å³. Модель структуры первого селенобромида рутения можно представить (рис. 2) в виде укладки изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов состава $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$ и строения $(\text{Br}_2\text{Se})\text{Br}_2\text{-Ru}(\mu\text{-Se}_2\text{Br}_2)(\mu\text{-SeBr})_2\text{RuBr}_2(\text{SeBr}_2)$.

В традиционном для рутения октаэдрическом координационном окружении (координационные многогранники в виде деформированных октаэдров $\text{Ru}(\text{Se}_4\text{Br}_2)$) находятся известные лиганды — по два иона Br^- возле каждого атома металла и по одной молекуле дибромида селена

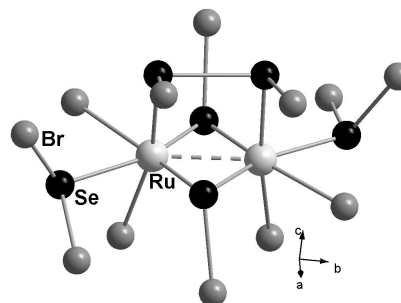


Рис. 2. Строение биядерного кластерного молекулярного комплекса $\text{Ru}_2\text{Se}_6\text{Br}_{12}$.

SeBr₂. Расстояние Ru1–Ru2 2.671(15) Å свидетельствует о наличии связи металл–металл, что приводит к образованию биядерного кластера. Биядерность также осуществляется за счет двух мостиковых лигандов >SeBr[–] и молекулы Se₂Br₂. В структуре ранее описанного нами биядерного комплекса Os₂S₆Se₂Cl₈ имеется мостиковый лиганд >SCl[–] [16]. По всей видимости, мостиковые лиганды типа >ChalHal[–] (где Chal — S, Se; Hal — Cl, Br) образуются при разрыве связей Chal–Chal молекул моногалогенидов халькогенов Chal₂Hal₂ в реакционной среде во время синтеза.

Для атомов селена характерно координационное число 3 и некомпланарные треугольники Se[Br₂Ru], Se[BrRu₂] и Se[SeBrRu]. Все атомы брома являются концевыми.

Длины связей Ru–Se (2.541, 2.565 Å) с молекулами-лигандами SeBr₂, по всей видимости, координационные. Длины связей Ru–Br находятся в пределах суммы ковалентных радиусов этих элементов (2.54 Å). Длины связей Se–Br в мостиковых фрагментах >SeBr[–] и молекулах SeBr₂ и Se₂Br₂ также укладываются в пределы суммы ковалентных радиусов селена и брома (2.60 Å), а вот дополнительные контакты молекул SeBr₂ с атомами брома из окружения рутения гораздо длиннее — до 3.17 Å.

Таким образом, при взаимодействии гидроксохлорида рутения с монобромидом селена получен первый селенобромид рутения(III) состава Ru₂Se₆Br₁₂ биядерного кластерного строения — (SeBr₂)Br₂Ru(μ-SeBr)₂(μ-Se₂Br₂)RuBr₂(SeBr₂) со связью Ru–Ru. Данные спектроскопии КРС хорошо коррелируют с данными РСА комплекса.

РЕЗЮМЕ. Взаємодією RuCl₃·nH₂O з Se₂Br₂ при 100 °С отримано перший селенобромід рутенію Ru₂Se₆Br₁₂, ідентифікований хімічним аналізом, рентгенографічно та КРС-спектроскопічно. Методом полікристалу проведено рентгеноструктурний аналіз Ru₂Se₆Br₁₂: просторова група $P2_1/c - e^{20}$, Z=4, символ Пірсона *mP*80, *a* = 8.57201(18), *b* = 19.0059(4), *c* = 16.6004(3) Å, β = 118.341(2)°. Структуру сполуки можна представити у вигляді укладки ізольованих біядерних молекулярних кластерних комплексів складу

Ru₂Se₆Br₁₂ та будови (Br₂Se)Br₂Ru(μ-Se₂Br₂)(μ-SeBr)₂-RuBr₂(SeBr₂).

SUMMARY. The first selenobromide of ruthenium Ru₂Se₆Br₁₂ were obtained by interaction RuCl₃·nH₂O with Se₂Br₂ at 100 °C. It was identified by chemical analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopic. The first stage of X-ray diffraction of Ru₂Se₆Br₁₂ were held by the method of polycrystalline: space group $P2_1/c - e^{20}$, Z=4, Pearson symbol *mP*80, *a* = 8.57201(18), *b* = 19.0059(4), *c* = 16.6004(3) Å, β = 118.341(2)°. The structure of the compound can be represented as isolated binuclear cluster molecular complexes Ru₂Se₆Br₁₂ and structure (Br₂Se) (Br₂Ru)(μ-Se₂Br₂)(μ-SeBr)₂(RuBr₂)(SeBr₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Herzog F., Knaut J., Thiele G. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1999. -**625**, № 2. -S. 279—284.
2. Dehnicke K., Lossberg R., Pebler J. // Chemiker-Zeitung. -1981. -**105**, № 12. -S. 377—378.
3. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
4. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. Acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
5. Пехньо В.И., Графов А.В., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 6. -С. 566—569.
6. Hendra P.J., Park P.J.D. // J. Chem. Soc. A. -1968. -**4**. -P. 908—911.
7. Kasuya A., Watanabe K., Takahashi H. et al. // Materials Science and Engineering. -1996. -**A217/218**. -P. 12—14.
8. STOE WinXPOW. Version 3.03, Darmstadt (Germany): Stoe & Cie GmbH, 2010.
9. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 5. -P. 768—775.
10. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // Ibid. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
11. The Rietveld Method / Ed. R.A.Young. -Oxford: IUCr Monographs of Crystallography, N 5, Int. Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
12. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12—19.
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. -2001. -**378–381**. -P. 118—123.
14. Gelato L.M., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. -1987. -**20**, № 2. -P. 139—143.
15. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g -Crystal Impact, Bonn, Germany, 2011.
16. Волков С.В., Гладышевский П.Е., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.

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

Поступила 30.11.2012

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

С.Д.Кобилянська, О.І.В'юнов, А.Г.Білоус

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМ

 $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ТА $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$

Показано, що в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії іонів літію. Досліджено структурні особливості та електрофізичні властивості інтеркальованих літієм $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту. Встановлено, що інтеркальований літій по-різному впливає на величину іонної провідності титан- та ніобійвмісних матеріалів. Визначено, що це пояснюється їх структурними особливостями.

ВСТУП. На сьогоднішній день відома велика кількість літійпровідних твердих електролітів, але значна їх частина характеризується відносно низькими значеннями іонної провідності при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-5}$ – 10^{-7} См·см⁻¹), що значно ускладнює їх практичне використання. Відомі також системи зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ [1–4], $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ [5–8], які характеризуються високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ – 10^{-4} См·см⁻¹), що, зокрема, пов'язано з наявністю катіонних вакансій у підгратці лантану–літію. Раніше було показано, що механізм літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ описується перколяційною моделлю [9]. В той же час механізм літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ не вивчений.

Для з'ясування механізму літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ нами досліджувались системи $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Ta}_2\text{O}_6$, в яких по мірі заміщення іонів Li^+ іонами Na^+ відбувалось збільшення концентрації блокуючих вузлів у каналах провідності.

Швидкий іонний транспорт у ніобатах і титанатах лантану–літію створює можливості для їх практичного застосування як електролітних матеріалів. Дослідження процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в тверді розчини $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту, виявить можливості використання даних систем як електродних матеріалів у різноманітних електрохімічних системах.

У процесі інтеркаляції збільшується кіль-

кість літію, що може привести до зміни заряду в підгратці титану (ніобію), а саме: відновлення іонів перехідних металів до нижчих ступенів окислення. Це може впливати як на структурні, так і на електрофізичні властивості вказаних систем. Тому цікавим є дослідження властивостей матеріалів як після інтеркаляції, так і після термообробки на повітрі інтеркальованих зразків, що супроводжується окисленням йонів $\text{Nb}^{4+}(\text{Ti}^{3+})$.

Мета даної роботи — дослідження механізму літійової провідності в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$, а також процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $(\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y)\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5$) проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовували Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ос.ч., La_2O_3 марки LO-1, TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ос.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [7, 8]. Зразки пресували в таблетки і проводили термообробку при температурі 970 К протягом 4 год для запобігання втрат лужних елементів при подальшій термообробці. Після помелу здійснювали другу термообробку при 1320 К протягом 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вибромліні в середовищі етанолу і висушені порошки вводили 5 %-й водний розчин ПВС як пластифікатор. Спресовані зразки ($d = 14$ мм; $p = 80$ МПа/см) спікаються при температурах 1470 — 1550 К протягом 2 год.

Для аналізу полікристалічних зразків на вміст літію до наважки тонко подрібненої кераміки додавали десятикратний надлишок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ і сплавляли суміш 24 год на піщаній бані. Сплав

розчиняли в підкисленій воді. Аналіз розчину проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра SP-9 PaeUnicom (похибка не перевищувала 2 %).

Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Параметри елементарної комірки встановлювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані.

Інтеркаляцію літію проводили в боксі з інертною атмосферою. Як електроди застосовували електронно-променево напилений на мідні стержні Ni (0.3–0.5 мкм), з напресованим на них металічним Li. Залежність струму від часу досліджували в потенціостатичному режимі ($U = 0.1$ В). Електрофізичні властивості вивчали для вихідних зразків, зразків після інтеркаляції та інтеркальованих зразків після відпалу.

Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки діаметром 12 мм, товщиною 1 мм. В якості електродів застосовували напилену електронно-променевим методом платину (0.5 мкм). Імпедансні дослідження проводили у діапазоні 100 Гц—1 МГц з допомогою аналізатора імпедансу 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Визначення електричної еквівалентної схеми і значень її компонентів здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Frequency Response Analyser 4.7.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ зростання об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту натрію (y) відбувається відповідно до правила Вегарда, оскільки іони літію заміщуються іонами натрію, які мають більший іонний радіус (рис. 1). У досліджуваних системах великі іони натрію не беруть участі в іонному транспорті. Іонна провідність визначається тільки рухом іонів Li^+ . Як видно з рис. 2, характер літєвої провідності як функції концентрації натрію в цих системах різний.

У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ в міру заміщення літію на натрій (росту y) провідність спочатку змінюється незначно, але в районі $y \sim 0.2$ різко (на 5–6 порядків) зменшується (рис. 2, крива 1) [4]. Це пояснюється тим, що іони натрію

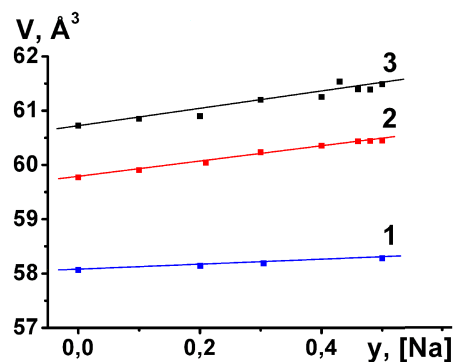


Рис. 1. Залежності об'єму елементарної комірки від концентрації натрію (y) в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [9], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_6$ (3).

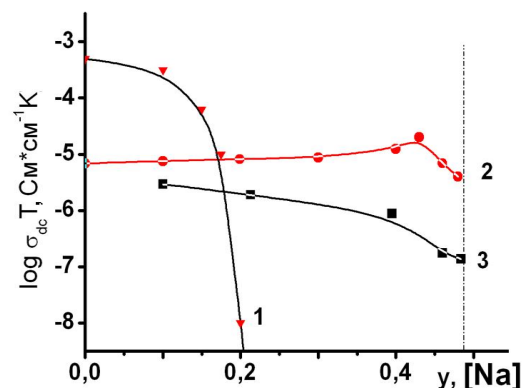


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності в залежності від концентрації літію в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [9], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_6$ (3) при 290 К.

блокують канали провідності для іонів Li^+ . У цій системі характер провідності описується перколяційною моделлю [10].

Інший характер провідності спостерігається в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_6$ (рис. 2, криві 2, 3). В ніобатах лантану–літію провідність не описується перколяційною моделлю. При будь-яких співвідношеннях іонів літію і натрію в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_6$ міститься значна кількість структурних вакансій. Таку залежність провідності від концентрації натрію можна пояснити дією двох конкуруючих ефектів. Відомо, що провідність (σ) пропорційна кількості носіїв заряду (n), їх рухливості (μ) і заряду (q) ($\sigma = n \cdot \mu \cdot q$). В інтервалі $0 \leq y \leq 0.43$ концентрація носіїв заряду (іонів лі-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри зразків систем $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Зразок	Стан зразка	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	Вихідні зразки	5.475(5)	13.41(3)	348.2(8)
	Після інтеркаляції літію	5.483(9)	13.43(5)	349.8(15)
	Після окислення інтеркальованих зразків	5.476(4)	13.41(2)	348.3(6)
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Вихідні зразки	3.898(3)	7.856(1)	119.4(1)
	Після інтеркаляції літію	3.9079(6)	7.829(1)	120.04(4)
	Після окислення інтеркальованих зразків	3.903(3)	7.829(2)	119.3(1)

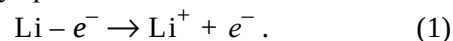
тію) зменшується. Проте, як випливає з рис. 1, у міру заміщення іонів літію іонами натрію зростає об'єм елементарної комірки і, отже, розмір каналів провідності, що сприяє збільшенню рухливості. У цьому інтервалі ($0 \leq y \leq 0.43$) збільшення рухливості іонів літію приводить до зростання провідності. Однак при $y > 0.43$ носіїв заряду (іонів літію) стає мало, що призводить до зниження провідності.

У випадку системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (рис. 2, крива 3) по мірі заміщення літію натрієм провідність зменшується. Відмінність залежності провідності від концентрації натрію в танталатах лантану–літію пов'язана зі значними втратами іонів лужних металів при спіканні кераміки $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($T_{\text{сп}} \sim 1700$ K). Це приводить до того, що в даній системі збільшення об'єму елементарної комірки при зростанні y не дає позитивного ефекту на провідність через малу кількість провідних іонів літію.

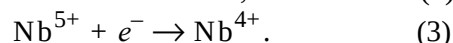
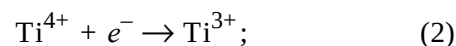
Порівнюючи три системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту, можна побачити, що характер провідності у них різний: для ніобатів та танталатів, на відміну від титанатів, не спостерігається перколяційне обмеження. Це пов'язано як із особливостями структури (наявністю додаткової кількості вакансій та їх упорядкуванням), так і з технологічними особливостями (різними температурами спікання).

Інтеркаляцію літію проводили в зразки з номінальним складом $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. При високотемпературному синтезі для досліджуваних систем спостерігаються втрати літію, що супроводжуються утворенням кисневих вакансій. Тому реальний склад матеріалів, що використовувалися для досліджень проце-

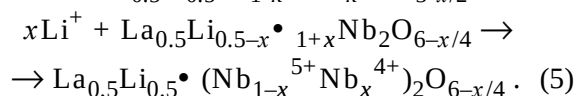
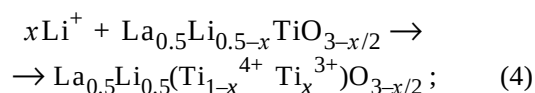
сів інтеркаляції, можна записати як $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x/4}$. При цьому в підгратці літію утворюється x вакансій ($\bullet$). При інтеркаляції літію в зразки відбувається заповнення іонами літію структурних вакансій, які утворилися внаслідок випаровування при високотемпературному синтезі. При цьому відбуваються наступні процеси. На границі літієвий електрод—зразок утворюються іони літію, які дифундують у зразок:



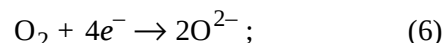
Для забезпечення умов електронейтральності при цьому частково повинні відновлюватися іони титану та ніобію:

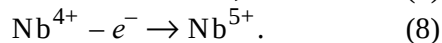
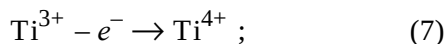


Іони літію будуть заповнювати утворені при синтезі вакансії згідно зі схемою:

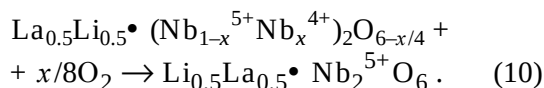
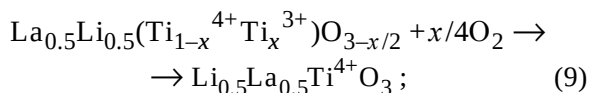


Після термообробки інтеркальованих зразків (окислення) в повітряній атмосфері в інтервалі температур 300—870 K протягом 6 год відбувається зменшення електронної провідності, обумовленої присутністю іонів Ti^{3+} та Nb^{4+} . Зразки темного кольору через наявність відновлених іонів титану та ніобію світлішають після термообробки у всьому об'ємі. Процеси, які відбуваються при термообробці, можна записати так:





У сумарному вигляді:



Об'єм елементарної комірки при інтеркаляції зразків збільшується (табл. 1), що обумовлено появою в інтеркальованих зразках іонів Ti^{3+} та Nb^{4+} , іонний радіус яких більший, ніж у іонів Ti^{4+} та Nb^{5+} відповідно. Окиснення інтеркальованих зразків у повітряній атмосфері призводить до зменшення об'єму елементарної комірки в порівнянні з інтеркальованими зразками (табл. 1), що пов'язано з переходом $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ та $\text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$.

Опір інтеркальованого титанату лантану-літію істотно нижче, ніж у вихідного зразка (рис. 3, а), що пояснюється значним внеском у провідність електронної складової (табл. 2), зумовленої відновленням перехідних іонів (титану) в процесі інтеркаляції. Після окиснення інтеркальованих зразків титанату лантану-літію має місце незначне збільшення опору в порівнянні з вихідною керамікою (до інтеркаляції). Це пов'язано з тим, що величина провідності йонів літію в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 1/3-2x\text{TiO}_3$ пропорційна добутку концентрацій йонів та вакансій ($n_c \cdot n_v$) [9]. У нашому випадку після окиснення інтеркальованих зразків ($\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$) зменшується кількість вакансій порівняно з вихідними зразками ($\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x} \cdot x\text{TiO}_3$), що обумовлює ріст опору (зменшення провідності (табл. 2)).

Т а б л и ц я 2

Значення електронної та іонної провідності зразків систем $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Зразок	σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	Вихідні зразки	Після інтеркаляції літію	Після окиснення інтеркальованих зразків
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	Електронна	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$
	Іонна	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Електронна	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$
	Іонна	$0.5 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$

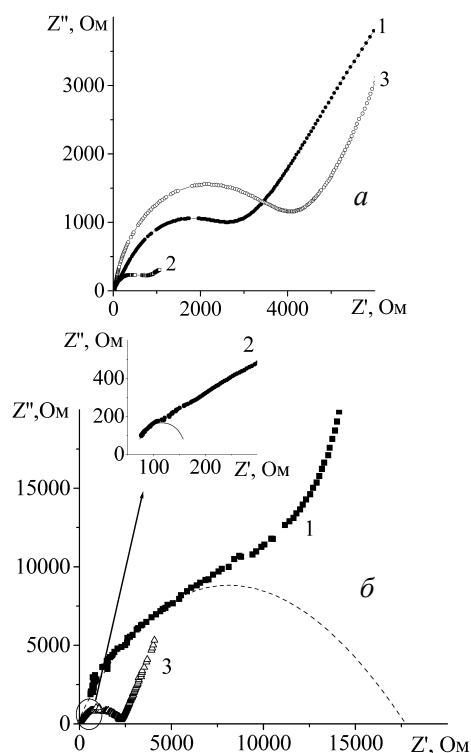


Рис. 3. Залежності комплексного імпедансу кераміки $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (а) та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (б) одразу після спікання (1); після інтеркаляції літію (2); інтеркальованої літієм після окиснення (3). $T = 320 \text{ K}$.

Збільшення провідності в ніобатах лантану-літію після інтеркаляції теж зумовлено вкладом електронної складової (табл. 2, рис. 3, б). Однак електричні властивості літійпровідної кераміки досліджуваних систем титанатів та ніобітів лантану-літію після окиснення (рис. 3, криві 3) відрізняються. В системі $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $3x = 0.5$ існує велика кількість незайнятих вакансій. Однак для забезпечення умов електро нейтральності при інтеркаляції компенсуються тільки ті вакансії, які утворилися при високотемпературному синтезі. Подальшого збільшення вмісту літію не відбувається, оскільки в кристалі немає можливості компенсувати надлишковий заряд, який міг би бути внесений при подальшій інтеркаляції літію. Тому в інтеркальованому зразку $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $3x = 0.5$ після завершення процесів інтеркаляції зберігається значна кількість вакансій, що сприяє іонному

транспорту інтеркальованого літію в даній системі, тоді як система $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$, що характеризується порівняно меншою кількістю вакансій, є менш сприятливою для руху іонів, додатково інтеркальованих у структуру, що викликає часткове їх блокування в кристалографічних позиціях перовскіту.

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що у системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ механізм йонної провідності, на відміну від $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$, не описується перколяційною моделлю. В системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ з ростом y спостерігається проходження йонної провідності по іонах літію через максимум, що пояснюється дією двох конкуруючих факторів — збільшення об'єму елементарної комірки, яке супроводжується ростом мобільності іонів літію та зменшення концентрації іонів провідності (іонів літію). В той же час у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ з ростом y спостерігається зменшення йонної провідності. Це пояснюється значними втратами літію під час високотемпературного синтезу, а також внаслідок заміщення іонів літію іонами натрію.

Визначено, що ріст провідності при інтеркаляції літію в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$ зумовлений збільшенням вкладу електронної складової в результаті окисно-відновних процесів. Встановлено, що зменшення провідності після окислення інтеркальованих зразків зумовлено зменшенням концентрації вакансій у порівнянні з вихідними зразками.

Показано, що відмінності електрофізичних властивостей $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ після інтеркаляції можна пов'язати з особливостями структури перовскіту, а саме з наявністю великої кількості вакансій, а також структурних каналів міграції в ніобійвмісних системах, що сприяє йонному транспорту інтеркальованого літію в літійпровідному ніобаті лантану.

РЕЗЮМЕ. Показано, что в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ не наблюдается перколяционный механизм диффузии ионов лития. Исследованы структурные особенности и электрофизические свойства интеркалированных литием $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ со структурой дефектного перовскита. Установлено, что интеркалированный литий по-разному влияет на величину ионной проводимости титан- и ниобийсодержащих материалов. Определено, что это объясняется их структурными особенностями.

SUMMARY. In systems $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ no percolation transition is observed. The structural features and electrophysical properties of lithium-conducting compounds having defect perovskite structure based on $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ were studied. Intercalated lithium was found to differently influence ion conductance in titanium- and niobium-containing materials. This difference was found to arise from the structural features of the materials.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорг. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорг. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // Scientific highlights chemistry and structure. -2003. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**, № 6. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -Вып. 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**, № 59. -P. 9—15.
8. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**, № 6. -P. 1301—1304.
9. Sanz J., Rivera A., Leon C. et al. // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
10. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // Chem Mater. -2002. -**14**, № 12. -P. 5148—5152.

М.А.Третьяк, Л.М.Рождественская, В.Н.Беляков

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ

Методом направленного термического синтеза (апплицирования) получены ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана и исследованы их сорбционно-структурные свойства. Показано, что в процессе синтеза образуются центры селективной сорбции ионов лития. При этом поглотительная способность образцов зависит от температуры обработки, а присутствие в растворе ионов натрия практически не влияет на сорбируемость ионов лития. Установлена взаимосвязь между структурными и сорбционными свойствами материала.

ВВЕДЕНИЕ. Ионообменные технологии являются одними из наиболее перспективных для извлечения ионов лития из жидких сред различной минерализации (солончаков, геотермальных вод, рассолов, морской воды) и получения востребованного литиевого сырья [1]. Эффективность таких методов обусловлена использованием высокоселективных и механически прочных сорбционных материалов. Использование известных селективных ионообменных материалов на основе диоксида марганца ограничено их недовлетворительными механическими характеристиками [2, 3]. Неорганические иониты на основе гидратированного диоксида титана (ГДТ), обладающие значительной обменной емкостью, хорошей механической прочностью, низкой токсичностью, высокой химической и радиационной стабильностью, могут быть использованы для извлечения ионов лития в технологических процессах [4]. Следует отметить, что сорбционные свойства данных материалов в значительной степени предопределяются способом синтеза. Для кристаллических образцов высокие значения внутренней поверхности реализуются за счет их слоистой и канальной структуры, а селективность поглощения ионов обеспечивается в большой степени за счет ситового эффекта. Иониты с аморфным строением имеют трехмерную структуру, образованную полимерными цепями. Развитая удельная поверхность таких ионитов обусловлена полостями или порами в объеме ионита, возникающими при неупорядоченной упаковке полимерных цепей.

Основным способом получения диоксида

титана является гидролиз различных солей титана [5]. При низких значениях pH первичными продуктами выступают основные соли переменного состава. При более высоких значениях pH образуются гидратированные формы диоксида титана общей формулы $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n зависит от условий старения и сушки. Однако при этом немаловажным является получение данных материалов в технологически приемлемой форме, например, в виде гранул. Синтез ионитов через стадию гелеобразования является наиболее универсальным для получения гранулированных ионитов на основе гидратированных оксидов многовалентных металлов. Поэтому цель данной работы — получение гранулированных ионитов на ГДТ с заданной селективностью по ионам лития и изучение возможности их применения для извлечения ионов лития.

Варьирование сорбционных свойств по отношению к ионам лития было реализовано за счет геометрического модифицирования ионитов методом направленного термического синтеза (апплицирования), при котором происходит образование кристаллической структуры другого соединения в пределах заданной матрицы [6, 7]. Для этого сорбент насыщают заданным катионом и подвергают термообработке, в ходе которой катион окружается отрицательно заряженными элементами матрицы и ионит приобретает кристаллическую структуру, соответствующую размерам катиона. Направленный термический синтез приводит к образованию шпинельной оксидной структуры, в которой ион лития локализуется в тетраэдрических пустотах, размеры которых и опре-

деляют селективность к данному катиону [8, 9]. Недостатком подобных ионитов являются низкие скорости поглощения ионов, обусловленные особенностями кристаллической структуры (кинетика сорбции определяется диффузией внутри непористой частицы). Чтобы преодолеть этот недостаток, предложено использовать метод направленного термического синтеза, при котором центры селективной сорбции формируются только в поверхностном слое сферических гранул сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез образцов гидратированного диоксида титана осуществлялся методом направленного термического синтеза. Для этого из 1 М раствора TiCl_4 через стадию геля в присутствии лимонной кислоты получали исходный аморфный ГДТ. Осаждение аморфного осадка достигалось повышением pH смеси при добавлении 10 %-го водного раствора NH_4OH . Полученные гранулы аморфного ГДТ насыщали раствором LiOH различной концентрации, отмывали водой от избытка гидроокиси и подвергали термообработке при различных температурах (300, 400, 500 и 600 °C) в течение 2 ч. Остывшие образцы отмывали от ионов лития 1 М раствором HNO_3 и высушивали на воздухе.

Для оценки ионообменных групп аморфного ГДТ образцы сорбентов промывали 0.1 М HCl , а затем дистиллированной водой до pH промывных вод 3.5–4.0 и сушили на воздухе. Сорбцию щелочных металлов изучали в статических условиях из 0.1 М растворов соответствующих хлоридов, в которые для варьирования pH раствора добавляли 0.1 М растворы соответствующих щелочей. Исследование селективного поглощения ионов Li^+ проводили из растворов, содержащих 0.02 М LiCl и 0.5 М NaCl . Варьирование значения pH растворов достигалось либо добавлением 0.1 М гидроокиси лития, либо использованием буферных растворов NH_4OH — NH_4Cl . Все эксперименты проводили в статических условиях при соотношении раствор : сорбент = 100 и времени контакта 24 ч для достижения сорбционного равновесия. Анализ поглощенных ионов осуществлялся из равновесного раствора согласно уравнению:

$$A = ((C_0 - C)V)/m,$$

где C_0 — концентрация ионов в исходном рас-

воре, ммоль/л; C — концентрация ионов в равновесном растворе (мг-экв/л); V — объем раствора, л; m — навеска сорбента, г, либо по десорбции поглощенных ионов с 1 М HNO_3 .

Изотермы адсорбции и десорбции паров жидкого азота образцами ГДТ снимали с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора поверхности и пористости Quantachrome AS1-Win, снабженном автоматическими системами проведения эксперимента и обработки результатов. Текстульные параметры исследованных образцов определяли исходя из полученных изотерм: удельную площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ — по методу БЭТ; распределение объемов сорбирующих пор V_s — по их эквивалентным диаметрам согласно методу BJH (Barret–Joyner–Halenda) по ветви десорбции азота [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По данным потенциометрического титрования установлено, что для аморфного ГДТ прослеживается ступенчатый вид зависимостей сорбции ионов Li^+ и Na^+ от pH, свидетельствующий о наличии нескольких типов центров сорбции различной кислотности (рис. 1).

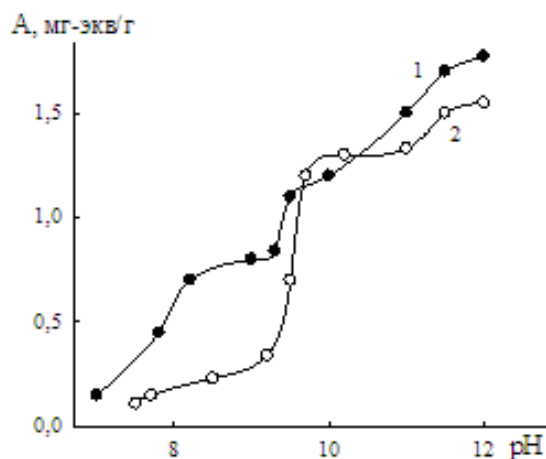


Рис. 1. Зависимости величин сорбции ионов Li^+ (1) и Na^+ (2) от pH для аморфного ГДТ.

При дифференцировании данных зависимостей получены положения максимумов ($pK_{0.5}$), соответствующие точкам перегиба кривых. Положение второго максимума pK_2 практически постоянно и не меняется от вида иона (9.8 — для Li^+ , 10.0 — для Na^+), а положение первого максимума pK_1 определяется размером сорбируемого катиона (8.0 — для Li^+ ; 9.6 — для Na^+). Тре-

тъя ступень обмена обусловлена значительным количеством “оловых” (мостиковых групп), составляющих с гидроксильной группой функциональную группировку. Образование ГДТ идет через стадию полимеризации полиядерных комплексов, связующими мостиками между которыми являются “оловые” группировки [7]. Поэтому в аморфной модификации данных группировок значительно больше.

При изучении влияния температуры термообработки и степени насыщения свежеприготовленных ионитов ГДТ ионами лития было обнаружено, что лучшие ионообменные характеристики имеют образцы ГДТ, обработанные 1 М раствором LiOH и выдержанные при 400–500 °С (рис. 2).

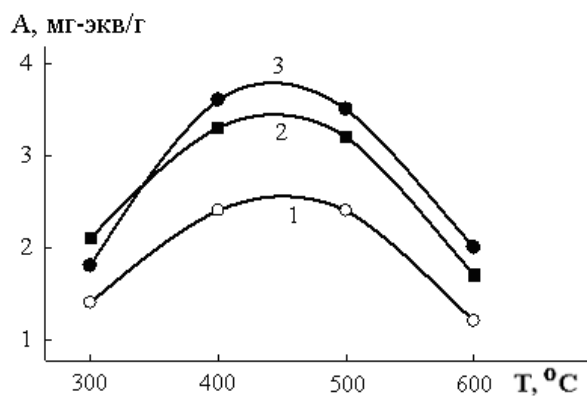


Рис. 2. Влияние температуры термообработки Li-формы ГДТ и концентрации раствора насыщения на величину сорбционной емкости по ионам Li^+ из 0.1 М раствора LiCl при pH 12: 1 — 0.1 М LiOH; 2 — 0.5 М LiOH; 3 — 1 М LiOH.

Причина экстремального вида зависимостей с максимумом до 500 °С может быть объяснена структурными характеристиками сорбента, полученными по данным изотерм тепловой десорбции азота. Так, на рис. 3, а приведена типичная изотерма адсорбции–десорбции азота синтезированными образцами ГДТ. Кривые адсорбции–десорбции азота представляют собой четвертый тип кривых по теории БЭТ с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса и равномерным участком плато, что указывает на присутствие в сорбенте щелевидных и цилиндрических пор.

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рис. 3, б) для исследованных

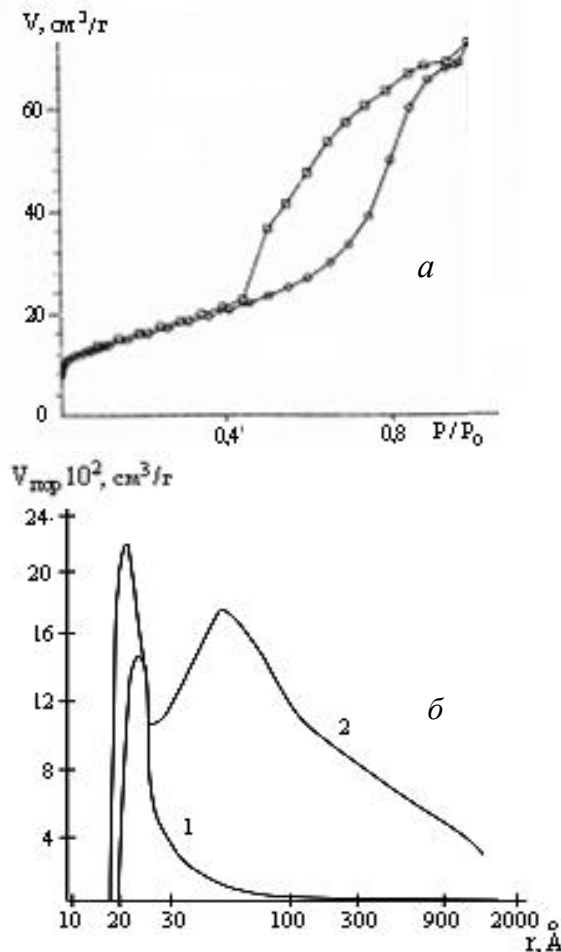


Рис. 3. Типичная изотерма адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам ионитов ГДТ: 1 — 400; 2 — 600 °С (б).

образцов имеют выраженный максимум в области диаметров пор, равных 2–3 нм. Ярко видны изменения, происходящие при повышении температуры апплицирования — снижается доля микропор и происходит смещение в сторону больших радиусов. Таким образом, растет количество транспортных пор при общем снижении количества микропор.

В табл. 1 приведены структурные параметры исследованных образцов, рассчитанные с использованием изотерм десорбции азота. Видно, что удельная поверхность равномерно снижается при повышении температуры, для общего объема пор наблюдается незначительное снижение до 500 °С и резкое падение при апплицировании выше этой температуры. Доля микропор ре-

Т а б л и ц а 1

Параметры пористой структуры синтезированных ионитов ГДТ

Ионит	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{пор}$	$V_{микропор}$	Доля микропор, %	$r_{пор}, \text{ \AA}$
		$\text{см}^3/\text{г}$			
ГДТ (20)	288.01	0.161	0.1050	65.55	8.43
ГДТ (400)	125.76	0.123	0.0210	14.28	37.33
ГДТ (500)	95.78	0.113	0.0187	14.96	40.13
ГДТ (600)	9.03	0.027	0.0012	5.22	96.44

зко снижается уже при невысоких температурах нагревания, что подтверждается постоянно возрастающими значениями радиуса пор. Можно предположить, что при более высоких температурах происходит образование структуры рутила, сорбционные свойства которого определяются дефектами на его поверхности. Также, поскольку температуры прокаливания недостаточно высокие для полного превращения материала в рутил, остаются большие поры, которые выполняют роль транспортных каналов, обеспечивающих доступ к центрам селективной сорбции.

Как известно из литературы [11], повышение температуры прокаливания способствует увеличению глубины кристаллизации основной фазы, и ГДТ частично приобретает структуру рутила. Рутил не имеет каналов или слоистости, возникновение которых может быть причиной селективной сорбции лития. Поэтому можно полагать, что сорбционные центры образуются на поверхности гранул ионитов. В процессе прокаливания в насыщенном ионами лития материале происходят структурные перестройки, что приводит к образованию дефектных полостей, размер которых соответствует размеру иона лития. После отмыwania материала эти полости становятся литий-селективными центрами сорбции, недоступными для других ионов. Следует отметить, что метод тепловой десорбции азота был применен для общей оценки поверхности полученных материалов, и он не отражает данных по литий-селективным сорбционным центрам, имеющим размеры, соответствующие размеру иона лития, которые невозможно оценить сорбцией азота.

Исследование сорбционных свойств синтези-

рованных материалов при различной кислотности бинарных растворов показало, что увеличение pH раствора адсорбата повышает сорбционную емкость исследуемых материалов вплоть до 400—500 °С, что, вероятно, свидетельствует о структурных перестройках в материале (рис. 4). Мониторинг pH показал его снижение, что является подтверждением обмена $H^+ \rightarrow Li^+$. Причем наличие ионов натрия практически не влияет на величину сорбционной емкости по литию.

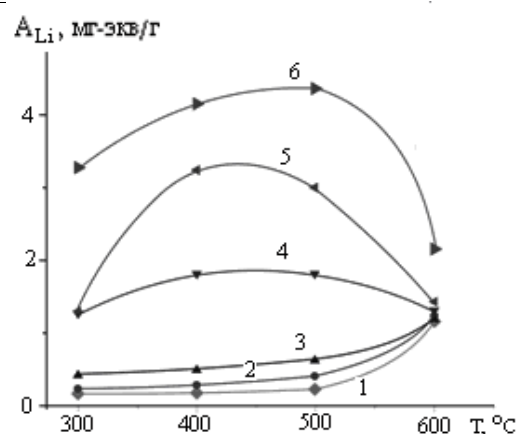


Рис. 4. Зависимость поглощения ионов лития из растворов различной кислотности в присутствии буферного раствора и без него. pH: 1 — 8, буфер; 2 — 10, буфер; 3 — 12, буфер; 4 — 8; 5 — 9; 6 — 10.

Сорбционные зависимости, полученные для ионного обмена в присутствии аммиачного буфера, показали значительное снижение емкости по литию и обратноэкспоненциальный характер кривой с возрастанием при термообработке 600 °С. Можно предположить, что такое селективное поглощение малых по размеру ионов лития в присутствии крупных ионов аммония вызвано структурными соответствиями между поглощаемым ионом и центром сорбции. Анализ кристаллохимических особенностей строения ГДТ показывает, что в поверхностном слое кристаллитов имеются различные полости, образованные разным сочленением октаэдров $[TiO_6]$. В поверхностном слое ГДТ существуют полости, образованные валентноненасыщенными и ненасыщенными со стороны матрицы атомами кислорода. Размер этих полостей определяется спо-

сбором упаковки атомов, составляющих полость (тетраэдр, октаэдр, куб и т.п.). Различные полости с общими атомами кислорода могут находиться рядом друг с другом. Сорбция катиона в полости может происходить без предварительной диссоциации функциональных группировок. При этом преимущественно поглощение иона будет определяться возможностью замены гидратной оболочки иона “сolvатирующими” атомами кислорода полости с дальнейшим вытеснением ионов водорода. Взаимодействие катиона в полости с электродонорными атомами кислорода должно приводить к увеличению энергии взаимодействия катион—полость за счет увеличения ковалентной составляющей. Наличие значительных количеств ионов аммония, способных образовывать водородные связи с поверхностными группами, приводит к блокировке селективных центров и делает их недоступными для ионов лития. При возрастании температуры апплицирования уменьшается количество гидроксильных групп на поверхности материала, за счет чего уменьшается взаимодействие иона аммония с поверхностью и рост поглощения ионов лития доступными только для этого иона. Также из представленных зависимостей видно, что существует несколько типов сорбционных центров — те, которые блокируются ионами, взаимодействующими с поверхностью, и не доступные для таких ионов. На основании зависимостей поглощения ионов лития из растворов различной кислотности были рассчитаны коэффициенты селективности согласно уравнению:

$$K_{Na}^{Li} = \frac{\bar{A}_{Li} A_{Na}}{A_{Li} \bar{A}_{Na}}, \quad (1)$$

где $\bar{A}_{Li}$ и $\bar{A}_{Na}$ — содержание ионов лития и натрия в фазе ионообменника, мг-экв/г; A_{Li} и A_{Na} — содержание ионов лития и натрия в равновесном растворе, мг-экв/л.

Полученные нами результаты представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ. Высокие значения избирательности поглощения ионов лития в присутствии значительного избытка ионов натрия свидетельствуют о высоком соответствии полученных ионитов ГДТ требованиям к селективным ионообменным материалам. Установлены оптимальные параметры условий направленного тер-

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты селективности $K_{Li/Na}$, полученные при поглощении из растворов 0.2 М LiCl и 0.5 М NaCl в присутствии аммиачного буфера и без него

Ионит	Бинарные растворы			Буферные растворы		
	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10
ГДТ (400)	25.3	138.2	208.5	2.1	2.5	5.3
ГДТ (500)	44.0	108.1	598.4	2.7	3.3	8.8
ГДТ (600)	28.7	31.9	61.6	23.14	15.6	29.5

мического синтеза — обработка аморфного ГДТ 1 М раствором гидроокиси лития и прокаливание образцов при 500 °С. Полученные сорбенты являются стабильными гранулированными материалами и могут быть использованы в технологических процессах селективного извлечения ионов лития при наличии значительного солевого фона, даже если компоненты раствора адсорбата взаимодействуют с поверхностью сорбционного материала.

РЕЗЮМЕ. Методом спрямованого термічного синтезу (аплікування) отримано іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду титану та досліджено їх сорбційно-структурні властивості. Показано, що в процесі синтезу утворюються центри селективної сорбції іонів літію. При цьому поглинальна здатність зразків залежить від температури обробки, а наявність у розчині іонів натрію практично не впливає на сорбцію іонів літію. Виявлено наявність взаємозв'язку між структурними та сорбційними властивостями матеріалу.

SUMMARY. Ion-exchange materials on the basis of hydrated titanium dioxide were synthesized by directed thermal synthesis (application) and their sorption-structural properties were studied. It was shown that selective sorption centers are formed during the synthesis. There with absorption capacity of obtained materials depends on the treatment temperature. And the presence of sodium ions in solution has no effect on the lithium ions sorption. An association between the structural and sorption properties of the material was found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Г.В. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 6. -С. 65—70.
2. Lu Wang, Chang Gong Meng, Wei Ma // Colloids

- and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**334**, № 1–3. -Р. 34—39.
3. Саенко Е.В., Колышкин А.С., Леонтьева Г.В., Вольхин В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. -2006. -**6**, вып. 6. -С. 937—940.
4. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. -М.: Наука, 1986.
5. Хазин Л.Г. Двуокись титана. -Л.: Химия, 1970.
6. Леонтьева Г.В., Чернова Л.Г., Вольхин В.В. // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 6. -С. 1229—1233.
7. Сухарев Ю.И. Синтез и применение оксигидратных сорбентов. -М.: Энергоатомиздат, 1987.
8. Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев Н.Б. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1987. -№ 3. -С. 51—56.
9. Ходяшев Н.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2007. -**50**, вып. 12. -С. 112—115.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. А.П.Карнаухова. 2-е изд. -М.: Мир, 1984.
11. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. -М.: ИКЦ Академкнига, 2007.

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

Поступила 01.12.2012

М.М.Яцкин, Н.Ю.Струтинская, Н.С.Слободяник, И.В.Затовский, В.Н.Баумер

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ В РАСТВОРАХ–РАСПЛАВАХ СИСТЕМ $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)

Установлены закономерности фазоформирования для растворов в расплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) ($K/P = 0.75, 0.9, 1.3$ и $M^{II}/P = 0.3, M^{II}/Fe = 1.0$). Синтезирован ряд новых фосфатов $K_4M^{II}Fe_3(PO_4)_5$ и $KM^{II}_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}(PO_4)_2$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni$). Показано, что формирование фосфатов $KM^{II}_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III}(PO_4)_2$ сопровождается частичным восстановлением Fe^{III} до Fe^{II} .

ВВЕДЕНИЕ. За последние десятилетия достигнут прогресс в развитии технологии получения неорганических и гибридных материалов, в основе которых находятся фосфатные соединения [1]. Так, фосфаты кальция нашли применение в медицине [2], двойные фосфаты щелочных и поливалентных металлов используются как нелинейно-оптические кристаллы [3], матрицы люминофоров [4], твердые электролиты [5], литиевые катодные материалы — в портативных источниках тока [6]. Поэтому сегодня интенсивно продолжается как поиск новых фосфатных соединений с практически важными свойствами, так и исследования, направленные на улучшение характеристик известных фосфатных материалов. В частности, для многокомпонентных расплавленных фосфатных систем выявлено взаимовлияние природы и содержания разновалентных металлов на состав и строение продуктов взаимодействия. Это позволило получить большое количество новых соединений с известными и оригинальными типами кристаллических упаковок [7]. Ранее, при изучении процессов спонтанной кристаллизации растворов в расплавах для систем $M^I_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^I - Na, Cs$; M^{II} и $M^{III} - p$ - и d -элементы) нами показано, что на формирование соединений, помимо природы каркасоформирующей пары $M^{II} + M^{III}$, значительное влияние оказывает щелочной металл: ортофосфаты NASICON-ового ($Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$) [8–10] или цеолитового ($Cs_2M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3$) [7] структурных типов. В этой работе представлены результаты исследований закономерностей фазоформирования в соответствующих калийфосфатных растворах в расплавах для железосодержащих сис-

тем. Полученные кристаллические фазы исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии и порошковой рентгенографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Первоначальные исследования закономерностей формирования кристаллических фаз в системах $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) выявили, что такие расплавы вблизи точки их застывания обладают высокой вязкостью и склонны к стеклованию при быстром охлаждении. Эти факторы неблагоприятны для выращивания качественных кристаллов. Их влияния удастся избежать при добавлении к исходному расплаву $K_2Mo_2O_7$ (10 % мол.), что также способствовало ускорению процесса гомогенизации расплавов и понижению их температуры застывания. Таким образом, кристаллообразование для растворов в расплавах систем $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-M^{II}O-K_2Mo_2O_7$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) изучали в разрезах мольных соотношений $K/P = 0.75, 0.9, 1.3$ и $M^{II}/P = 0.3, M^{II}/Fe = 1.0$. На первой стадии экспериментов готовили расплавы исходя из KPO_3 , $K_2Mo_2O_7$ и H_3PO_4 ($K/P < 1.0$) или $K_4P_2O_7$ ($K/P = 1.3$), которые постепенно нагревали до 1273 К. После этого при интенсивном перемешивании в них вносили смесь $Fe_2O_3 + M^{II}O$ и в изотермических условиях проводили гомогенизацию (около 1 ч). Затем понижали температуру со скоростью 50–25 К/ч до 873–823 К, периодически отбирая пробы расплава с целью выявления начала образования кристаллических фаз. После завершения охлаждения расплав декантировали из кристаллических продуктов и отмывали последние от остатков стекла кипячением с дистиллированной водой.

Фазовый состав синтезированных образ-

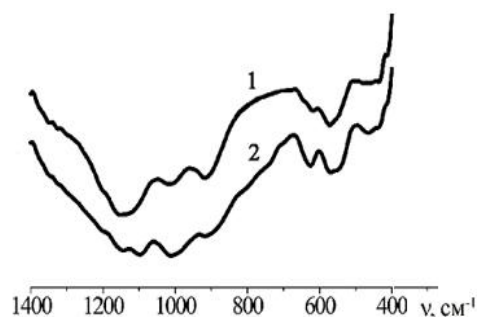
цов установлен по результатам рентгенографии порошка (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с $\lambda = 1.54187$, изогнутый графитовый монохроматор перед счетчиком, θ – 2θ сканирование 0.3 град/мин, $2\theta = 5.0$ – 90.0 град). Параметры элементарных ячеек для ряда соединений также получены методом РСА кристаллов (дифрактометр Oxford-Diffraction XCalibur 3 с 2048×2048 К (4М Pixel) CCD-детектором). Элементный состав монофазных образцов установлен по данным атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICAP 6500 DUO). ИК-спектры записаны на спектрометре FTIR Perkin–Elmer Spectrum BX в частотном диапазоне 400 – 4000 см^{-1} для образцов, запрессованных с KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ полученных результатов показал, что состав продуктов взаимодействия зависит от природы двухвалентного металла и соотношения К/Р (табл. 1). При охлаждении расплавов в разрезе соотношений К/Р = 0.75 до 1023 К практически для всех исследованных систем были получены тройные фосфаты: $\text{KMg}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni), $\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$, формирование которых в ряде случаев сопровождается одновременной кристаллизацией KFeP_2O_7 (табл. 1). В цинксодержащей системе при этих условиях образуется двойной дифосфат калия-железа (III) в смеси с KZnPO_4 . При повышении значения К/Р до 0.9 также формируются тройные фосфаты, а KFeP_2O_7 в продуктах взаимодействия отсутствует. При этом их состав сохраняется только в случае медьсодержащей системы ($\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$). Для магний- и никельсодержащих расплавов ниже 1073 К получены призматические кристаллы с элементарным соотношением $\text{K}:\text{M}^{\text{II}}:\text{Fe}:\text{P} = 4:1:3:5$, что соответствует составу $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg, Ni). В ИК-спектрах этих соединений (рисунок) в области 1100 – 900 см^{-1} присутствуют поглощения, соответствующие ν_{as} и ν_{s} колебаниям связей Р–О, а также деформационным колебаниям Р–О ниже 600 см^{-1} , что однозначно свидетельствует о наличии в составе фосфатов только изолированных PO_4 -групп. Для расплавов в разрезе К/Р = 1.3 характерно стеклование расплавов при охлажде-

Т а б л и ц а 1

Продукты взаимодействия, полученные в растворах-расплавах систем K_2O – P_2O_5 – Fe_2O_3 – $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ – $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn)

M^{II}	Соотношение К/Р		
	0.75	0.9	1.3
Mg	$\text{KMg}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$	$\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$	Стекло
Co	$\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	Стекло	”
Ni	$\text{KNi}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$	$\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$	KNiPO_4
Cu	$\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	$\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$	Стекло
Zn	$\text{KZnPO}_4 + \text{KFeP}_2\text{O}_7$	Стекло	”



ИК-спектры $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg (1), Ni (2)).

нии, за исключением никельсодержащих систем, где был получен двойной ортофосфат KNiPO_4 (табл. 1).

Параметры элементарных ячеек синтезированных тройных фосфатов и твердых растворов на их основе приведены в табл. 2. Анализ строения полученных соединений показал, что они принадлежат к трем структурным типам. Фосфаты общего состава $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ (M^{II} — Mg, Co, Ni) являются изоструктурными и принадлежат к тетрагональной сингонии. Ранее был получен и охарактеризован методом РСА только один представитель этого ряда — $\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$ [11]. В основе их кристаллического остова находится анионная подрешетка $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5]^{4-}$, образованная сочленением изолированных $(\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe})\text{O}_5$ -полиэдров PO_4 -группами. При этом атомы железа(III) и двухвалентного металла разделяют одну кристаллографическую позицию и находятся в практически правильном тригонально-бипирамидальном кислородном окружении. В

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки полученных тройных ортофосфатов

Фосфат	Сингония (пр.гр.)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
		Å			
KMg _{0.09} Fe ^{II} _{0.91} Fe ^{III} (PO ₄) ₂ *	Моноклинная (P2 ₁ /n)	7.8444(3)	10.0033(3)	9.0371(4)	114.838(5)
KNi _{0.93} Fe ^{II} _{0.07} Fe ^{III} (PO ₄) ₂ *	”	5.102(1)	14.463(3)	9.226(2)	104.74(3)
K ₄ MgFe ₃ (PO ₄) ₅	Тетрагональная (P4 ₂ 1c)	9.7138(3)	—	9.4875(5)	—
K ₄ CoFe ₃ (PO ₄) ₅	”	9.7096(2)	—	9.4387(1)	—
K ₄ NiFe ₃ (PO ₄) ₅	”	9.7143(1)	—	9.4539(4)	—

* По результатам рентгеноструктурного анализа монокристалла.

данном случае этот фактор следует считать определяющим в отношении возможности получения соответствующих соединений-аналогов.

Для фосфатов общего состава $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и твердых растворов на их основе выявлен полиморфизм. Представленные нами ранее результаты РСА для кристалла $\text{KMg}_{0.09}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.91}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [12] показали изоструктурность полученного твердого раствора известным фосфатам $\text{KCuFe}(\text{PO}_4)_2$ [13] и $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [14]. При этом установлено, что формирование твердого раствора сопровождается окислительно-восстановительным процессом, так как в его состав одновременно входит железо(II) и железо(III). Атомы железа(II) и (III) статистически заселяют две кристаллографические позиции и соответственно имеют пяти- и шестикоординатное кислородное окружение, а магний частично замещает железо только в полиэдрах $(\text{Mg/Fe})\text{O}_6$ [12]. Процессы частичного восстановления поливалентных металлов при формировании сложноразмещенных фосфатов из растворов в расплавах наблюдались и ранее, например, восстановление титана(IV) до титана(III) при кристаллизации изоструктурных лангбейниту твердых растворов [7]. В то же время в подобных системах переход $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ с фиксацией железа(II) кристаллической решеткой ранее не наблюдался.

Хотя по результатам РСА твердый раствор $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ также формируется в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/n$, табл. 2), данный фосфат имеет оригинальный тип кристаллической упаковки. Подробные результаты проведенного структурного исследования в этой рабо-

те не рассматриваются. Следует отметить, что анионная подрешетка $\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ также одновременно содержит кислородные полиэдры MO_6 и MO_5 , а формирование каркаса происходит с частичным восстановлением $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$.

Таким образом, установленные закономерности образования кристаллических фаз для растворов в расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) выявили возможности синтеза новых разнометаллических фосфатов $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$), в том числе соединений с оригинальным типом кристаллической упаковки. При этом впервые были зафиксированы процессы частичного восстановления $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ при формировании соединений в расплавах фосфатных систем.

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності фазоформування в розчин-розплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) ($\text{K/P} = 0.75, 0.9, 1.3$ і $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0.3, \text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1.0$). Синтезовано ряд нових фосфатів $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ та $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$). Показано, що формування фосфатів $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ супроводжується частковим відновленням Fe^{III} до Fe^{II} .

SUMMARY. The peculiarities of crystallization of complex phosphates systems $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) ($\text{K/P} = 0.75, 0.9, 1.3$ and $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0.3, \text{M}^{\text{II}}/\text{Fe} = 1.0$) have been studied. The synthetic conditions of novel solids $\text{K}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_5$ and $\text{KM}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni}$) have been discovered. For the latter solid solutions the phenomena of partial reduction Fe^{III} to Fe^{II} has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. Noetzel J., Kielbassa A.M. Schweiz Monatsschr Zahnmed. -2005. -**115**. -P. 1148—1156.
3. Сорокина Н.И., Воронкова В.И. Кристаллография. -2007. -**52**, № 1. -С. 82—95.
4. Horchani K., Gacon J.C., Ferid M. et al. // Opt. Mat. -2003. -**24**. -P. 169—174.
5. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al. // J. Mater. Sci. -2011. -**46**. -P. 2821—2837.
6. Hautier G., Jain A., Ping Ong S. et al. // Chem. Mater. -2011. -**23**. -P. 3495—3508.
7. Затовський І.В. Дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2011.
8. Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. // Доп. НАН України. -2012. -№ 4. -С. 145—148.
9. Струтинская Н.Ю., Затовский И.В., Яцкин М.М. и др. // Неорган. материалы. -2012. -**48**, № 4. -С. 472—477.
10. Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В. та ін. Біоресурси і природокористування. -2012. -**4**, № 3—4. -С. 33—38.
11. Hidouria M., Sendi N., Wattiaux A., Amara M.B. // J. Phys. Chem. Solids. -2008. -**69**. -P. 2555—2558.
12. Yatskin M.M., Zatonovsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E. -2012. -**E68**. -P. i51.
13. Badri A., Hidouri M., Lyppez M.L. et al. // J. Solid State Chem. -2011. -**184**. -P. 937—944.
14. Якубович О.В., Евдокимова О.А., Мельников О.К., Симонов М.А. Кристаллография. -1986. -**31**, № 5. -С. 906—912.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
НТК "Институт монокристаллов"
НАН Украины, Харьков

Поступила 09.12.2012

Я.В.Федоров, О.С.Бережницька, О.К.Трунова, О.В.Мельник

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСУ Eu(III) З МЕТАКРОІЛАЦЕТОФЕНОНОМ ТА МЕТАЛОПОЛІМЕРУ НА ЙОГО ОСНОВІ

Синтезовано новий комплекс європію(III) з метакроїлацетофеноном (2-метил-5-феніл-пентен-1-діоном-3,5) та металополімер на його основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, будову та симетрію найближчого координаційного оточення іона європію(III) як в мономері, так і в металополімері. На основі зміщень в електронних спектрах поглинання розраховано параметри ковалентності зв'язку метал–ліганд, які свідчать про значний внесок ковалентної складової в зв'язок Me-O . Досліджено кінетику радикальної полімеризації та визначено основні кінетичні параметри, зокрема швидкість $v_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) та константу полімеризації $K_p = 77.7 \cdot 10^{-4}$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·с). Показано, що одержані сполуки є однорідними та нанодисперсними, з рівномірним розподілом металу в полімерній матриці. Розрахована ефективність люмінесценції (0,031 та 0,038) для мономеру та металополімеру відповідно свідчить про можливість використання даних сполук як вихідних матеріалів в електролюмінісцентних пристроях.

ВСТУП. Актуальною проблемою на сьогоднішній день є синтез сполук із заданими властивостями. Значну увагу дослідників привертають до себе металополімерні сполуки, які знаходять широке застосування як функціональні матеріали з електропровідними і напівпровідними властивостями, каталізatori багатьох типів хімічних реакцій, люмінесцентні матеріали [1–6]. Інтерес до цих систем обумовлює розвиток досліджень з розробки нових методів синтезу металополімерів, по дослідженню їх будови та пошуку факторів, які впливають на фізико-хімічні характеристики матеріалів і дозволяють цілеспрямовано їх змінювати.

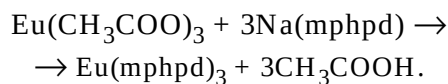
Як відомо, β -дикетонатні комплекси європію(III) проявляють люмінесценцію в видимій області спектра і є ефективними люмінофорами. Вони можуть бути використані в якості джерела білого світла, кольорових екранів телевізорів та мобільних телефонів [6–9]. На жаль, застосування низькомолекулярних комплексів для створення органічних електролюмінісцентних матеріалів дещо обмежено, що пов'язано з низькою інтенсивністю люмінесценції, яка, в свою чергу, обумовлена агрегацією чи кристалізацією плівок. У зв'язку з цим постає питання необхідності синтезу макромолекулярних металокомплексів, в яких усі функціональні групи були б зв'язані з іонами металу.

Метою роботи є синтез, полімеризація та

дослідження будови та властивостей мономерного та металополімерного комплексів європію(III) з 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (mphpd, метакроїлацетофенон) як потенціальних матеріалів в електролюмінісцентних пристроях.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діону було проведено відповідно до методики [10]. Вихід кінцевого продукту становив 72 %. Отримана за цією методикою натрієва сіль $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$ ненасиченого β -дикетону — кристалічна речовина жовтого кольору з $t_{\text{пл}} = 216^\circ\text{C}$. Чистоту синтезованого β -дикетону встановлювали методом ЯМР ^1H (CDCl_3), δ (м.д.): 0.97–1.45 (мульти., шир., 2H, $-\text{C}-\text{CH}_2-$); 3.28 (синглет, 3H, CH_3); 3.55–3.62 (синглет, ушир. 1H, $=\text{CH}-$); 7.05–7.96 (мульти. шир., 5H, Ph).

Комплекс одержано за реакцією обміну між еквімолярними кількостями ацетату європію та натрієвою сіллю метакроїлацетофенону у водно-спиртовому розчині (pH 9–9.5) при незначному надлишку ліганду, за кімнатної температури:



Для синтезу комплексів використано ацетат європію(III) (ч.д.а.) та гідроксид натрію NaOH (х.ч.).

Одержані осадки комплексу відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 . От-

риманий комплекс жовтого кольору. Елементний аналіз на вміст металу проводили на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu. Результати елементного аналізу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: знайдено Eu — 20.18 %; розраховано Eu — 20.29 %.

Полімеризацію мономеру $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ проводили при 80°C у розчині диметилформаміду при концентрації комплексу 0.05 моль/л та концентрації ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) 0.0005 моль/л у термостаті протягом 20 год. Одержаний металополімер висаджували з розчину пропанолом-2. Кінетику полімеризації досліджували дилатометричним методом, за цих самих умов, протягом 3 год. Схему полімеризації наведено на рис. 1.

Синтезовані комплекси досліджено методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, ЕСП, СДВ, тер-

мічним та хімічним аналізом, електронною мікроскопією, методом динамічного розсіювання світла.

З метою встановлення гідратного складу комплексів та особливостей їх поведінки при нагріванні було проведено ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500 D системи Paulik–Paulik–Erdey в інтервалі температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ у платиновому тиглі за присутності носія безводного Al_2O_3 . Спосіб координації металу з функціональними групами ліганду встановлювали за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на приладі Spectrum BX II FT-IR фірми Perkin-Elmer в області $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ у таблетках з KBr. Для встановлення симетрії отриманих сполук були зняті електронні спектри поглинання та спектри дифузного від-

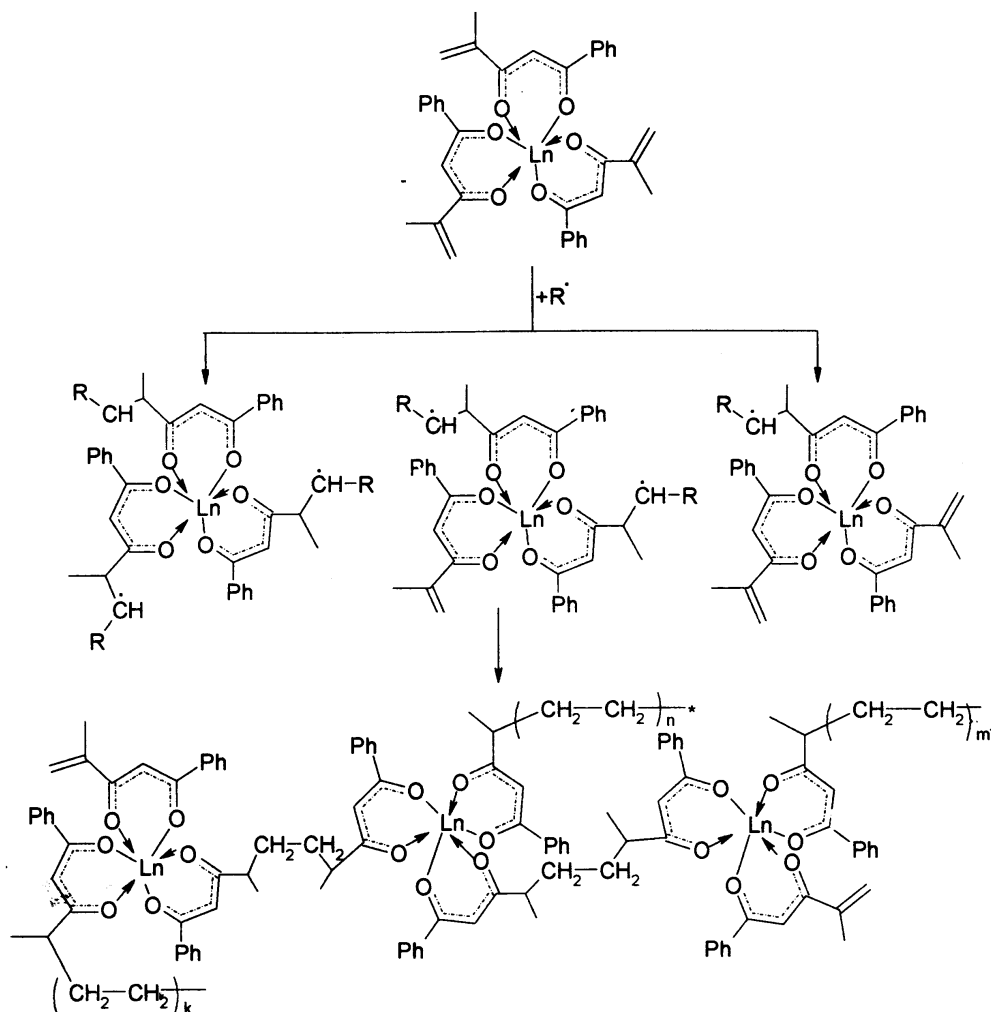


Рис. 1. Схема полімеризації мономеру $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$.

биття на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600 в області 300—700 нм. Розподіл частинок мономерних та полімерних комплексів гольмію за радіусами в розчині хлороформу визначали методом динамічного розсіювання світла при 25 °С на приладі Zeta Sizer Malvern.

Спектри збудження та люмінесценції твердих зразків та розчинів (10^{-3} М, CHCl_3) реєстрували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Хе-лампа 450 W) з використанням світлофільтра ОС 11. В якості приймача випромінювання для ІЧ-області використовували фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США), що охолоджувався до температури рідкого азоту. Спектри були скореговані з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕУ.

Мікрофотографії записані на просвічуючому електронному мікроскопі Hitachi H-800 (ТЕМ).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для встановлення кінетичних параметрів полімеризації необхідно розрахувати конверсію полімеру. Розрахунок конверсії проводився гравіметричним методом. Фільтр з полімером зважували на аналітичних терезах з точністю до 0.0001 г. Обчислювали усадку, що припадає на 1 мм шкали катетометра, за відношенням виходу полімеру 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, і будували кінетичну криву полімеризації (рис. 2).

За даними кривої полімеризації були розраховані кінетичні параметри.

Швидкість полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої обчислювали відповідно до формули:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{10U \cdot g_m}{M_m V} \cdot \frac{1}{t}, \quad (1)$$

де v_p — швидкість полімеризації на початковій прямолінійній ділянці кінетичної кривої; U — конверсія, % за час t ; g_m — наважка мономеру, г; M_m — молярна маса мономеру; V — об'єм дилатометра, мл; t — час полімеризації, с.

Розрахунок зредукованої швидкості реакції полімеризації проводився за формулою:

$$v_{zp} = v_p / [M], \quad (2)$$

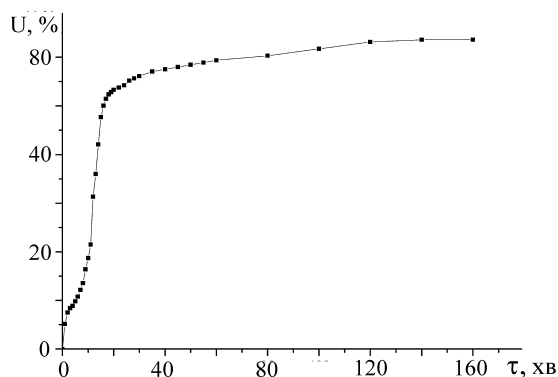


Рис. 2. Кінетична крива полімеризації комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$.

де v_{zp} — зредукована швидкість реакції.

Сумарну константу швидкості полімеризації обчислювали за рівнянням:

$$K_\Sigma = \frac{v_p}{[M][I]^{1/2}}, \quad (3)$$

де K_Σ — сумарна константа швидкості полімеризації; $[M]$ — початкова концентрація мономеру; $[I]$ — початкова концентрація ініціатора.

Розраховані за формулами (1)—(3) кінетичні параметри полімеризації $v_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), $v_{zp} = 5.43 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $K_\Sigma = 77.7 \cdot 10^{-4}$ л $^{1/2}$ /(моль $^{1/2}$ ·с) досить добре корелюють з літературними даними [11], проте константа швидкості дещо завищена. Оскільки в літературі відсутні дані щодо полімеризації комплексів лантанідів, одержані результати порівнювали з аналогічними комплексами 3d-металів. Ймовірно, зростання константи швидкості обумовлено високою стійкістю полімерних комплексів лантанідів порівняно з металополімерами 3d-металів.

З метою встановлення способу координації іона європію з функціональними групами метакроїлацетофенону були зняті ІЧ-спектри для мономерного і полімерного зразків. Смути валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$ β -дикетонатів металів лежать у діапазоні 1500—1600 см $^{-1}$, оскільки є проміжними між валентними коливаннями одинарного та подвійного зв'язку (табл. 1). В ІЧ-спектрі мономерного комплексу присутні коливання зв'язків $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ та $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ при 1554 та 1594 см $^{-1}$, що характерно для бідентатно-координованих β -дикетонатних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків у хелатному кільці. Попри це, в спектрі $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ при

Т а б л и ц я 1

Віднесення частот в ІЧ-спектрах

Комплекс	$\nu(\text{M-O}) + \delta_{\text{хел. кильця}}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C-C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})$
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	410, 420, 473, 518	1554	1594 _{пл}	1670
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	410, 415, 480, 532	1560	1600 _{пл}	1660 _{пл}

1660 cm^{-1} присутня смуга валентного коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, що свідчить про ненасиченість мономеру. В ІЧ-спектрах металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$, у порівнянні з мономерним комплексом, спостерігається одна розщеплена смуга з максимумами при 1565 та 1580 cm^{-1} , крім цього, значно зменшується їх інтенсивність, особливо інтенсивність коливання подвійного зв'язку при 1665 cm^{-1} , яка спостерігається у вигляді плеча. Такий результат може бути свідченням утворення полімерного комплексу, а незначне довгохвильове зміщення смуг дозволяє припустити ослаблення зв'язку метал-ліганд у полімері порівняно з мономерним комплексом.

З метою встановлення гідратного складу комплексу записували термогравірами. Для комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ дегідратація відбувалась при температурі 140 $^{\circ}\text{C}$ і супроводжувалась незначним ендоефектом та втратою маси 4.55 % ($\Delta m_{\text{теор}} = 4.8$ %), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Незначний ендоефект при температурі 200 $^{\circ}\text{C}$ обумовлений плавленням комплексу (втрата маси при цьому становить 2.3 %). Подальше зростання температури супроводжувалося невеликим екзоефектом (225 $^{\circ}\text{C}$) та незначною втратою маси, що, ймовірно, відповідає полімеризації комплексу. Значний екзоефект та втрата маси 27 % ($\Delta m_{\text{теор}} = 24.8$ %)

відповідає відщепленню однієї молекули ліганду [12]. При подальшому нагріванні спостерігався ряд екзоефектів (377, 442 $^{\circ}\text{C}$) і відбувався повний розклад комплексу, при цьому $\Delta m = 18$ %. Загальна втрата маси в досліджуваному інтервалі температур складала 70 %. Таким чином, результати термічного аналізу показали, що до складу внутрішньої координаційної сфери входять 2 молекули води, а утворений комплекс відповідає формулі $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Термограма металополімеру в цілому аналогічна до термограми мономерного комплексу. Значний ендоефект при 152 $^{\circ}\text{C}$, ймовірно, свідчить про відщеплення координаційної води. Подальше нагрівання супроводжується доволі значним екзоефектом при 371 $^{\circ}\text{C}$ та суттєвою втратою маси ($\Delta m \approx 30$ %), що може бути пов'язано з відщепленням як молекули ліганду, так і однієї елементарної ланки металополімеру. Істотний ендоефект при 430 $^{\circ}\text{C}$ може бути пов'язаний з перегрупуваннями в полімерній структурі. Подальше нагрівання супроводжується екзоефектами при 480 та 490 $^{\circ}\text{C}$ практично без зміни маси зразка, що вказує на стійкість полімеру при високих температурах і відсутність руйнування полімерної структури.

В електронних спектрах поглинання комплексу європію з β -дикетоном є набір смуг поглинання з 7F_0 основного стану (табл. 2). Зміщення основних смуг у довгохвильову область, порівняно зі спектрами аква-іона Eu^{3+} , та незначне збільшення їх інтенсивності свідчать про комплексоутворення. В порівнянні з положенням смуг поглинання в спектрі аква-іона, в спектрах як мономерного комплексу, так і металополімеру відбувається зсув "надчутливих" переходів (7F_0

Т а б л и ц я 2

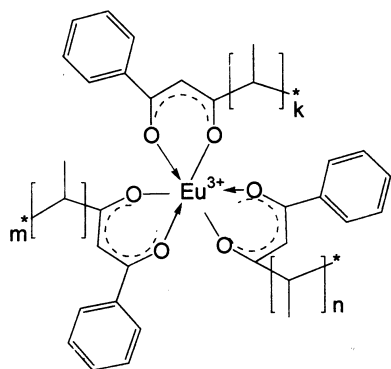
Енергії переходів в електронних спектрах комплексу $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та металополімеру на його основі

Комплекс	$^7F_0 \rightarrow ^5H_6$	Δ_1^*	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	Δ_2^*	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	Δ_3^*	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	Δ_4^*
$\text{Eu}^{3+}_{\text{аква}}$	31450	—	25250	—	21500	—	18700	—
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31420	30	25180	70	21280	220	18550	150
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	31400	50	25160	90	21260	240	18600	100

* Зсув максимуму порівняно з аква-іоном, cm^{-1} .

$\rightarrow {}^5D_2, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) в область низьких частот, що може бути доказом утворення сполук з більшим координаційним числом, ніж у неорганічної солі європію [13]. Положення максимумів $f-f$ -переходів для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Eu}(\text{mp-hpd})_3]_n$ залишається майже незмінним, що свідчить про близьке координаційне оточення центрального іона як в мономерному, так і в полімерному комплексі. При цьому полімеризація не приводить до суттєвої зміни геометрії координаційного поліедру, а в металополімері відбувається лише незначне ослаблення зв'язку метал–кисень.

Орієнтована будова металополімеру:



Як відомо, зміщення переходів в електронних спектрах дозволяє розрахувати параметри ковалентності зв'язку, а саме нефелоксетичний параметр (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$) та параметр Sinha (δ) (табл. 3). Вказані параметри розраховували за наступними формулами:

$$\beta = \frac{V_{\text{компл}}}{V_{\text{аква}}}; \quad (4)$$

$$b^{1/2} = \sqrt{(1-\beta)/2}; \quad (5)$$

$$\delta = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Аналіз розрахованих параметрів свідчить про значний вклад ковалентної складової в зв'язок метал–кисень, причому від мономерного до металополімерного комплексу ковалентність зв'язку зростає. Такий результат підтверджує зроблене раніше припущення про ослаблення зв'язку металу з лігандом для металополімеру порівняно з мономерним комплексом.

Підсилення донорної здатності β -дикетонатного ліганду і, відповідно, підсилення зв'язку метал–кисень знижує ефективність переносу енергії збудження з ліганду на метал, і, як наслідок, зни-

Т а б л и ц я 3

Параметри ковалентності для $\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$

Комплекс	β	$b^{1/2}$	δ
$\text{Eu}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.9897	0.0717	1.04
$[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$	0.9888	0.0748	1.13

жує інтенсивність люмінесценції [13]. Тому ослаблення зв'язку європію з лігандом порівняно з акваіоном та полімерного комплексу у порівнянні з мономерним дає можливість припустити, що в одержаних сполуках ефективність люмінесценції буде зростати від мономеру до полімеру.

Спектри збудження та люмінесценції мономерного і полімерного комплексів записували у твердому стані та в розчині хлороформу. Спектри люмінесценції обох сполук аналогічні, що свідчить про подібну будову координаційних поліедрів. Для обох комплексів спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, в спектрах якої найбільшу інтенсивність мають смуги з максимумом в області 612—616 нм, що відповідають електро-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Крім того, смуги значно меншої інтенсивності відповідають ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (577—578 нм) переходу, магнітно-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589—593 нм) та електро-дипольним переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (648—653 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (691—700 нм) (рис. 3). За результатами спектрального дослідження розраховано квантові виходи люмінесценції розчинів мономеру та металополімеру, які становлять 0.031 та 0.038 відповідно.

Найближче оточення слабо впливає на положення рівнів $4f^n$ -електронної конфігурації іонів лантанідів, однак під дією кристалічного поля ліганду ці рівні розщеплюються. На основі аналізу величин розщеплення можна визначити симетрію оточення центра люмінесценції. Тип симетрії якісно оцінюється без визначення параметрів кристалічного поля за експериментальними даними щодо величин штарківського розщеплення [14, 15]. У спектрах люмінесценції при 77 К (рис. 4) спостерігається невелика кількість ліній для переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (2 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (2 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (3 компоненти), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (3 компоненти). Співставлення експериментальних результатів з літературними

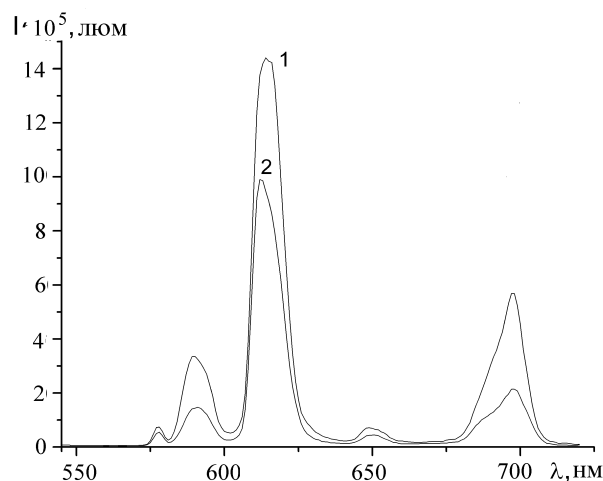


Рис. 3. Спектр люмінесценції комплексів: 1 — $\text{Eu}(\text{mphrd})_3$; 2 — $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ у розчині хлороформу CHCl_3 . $T = 298 \text{ K}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$.

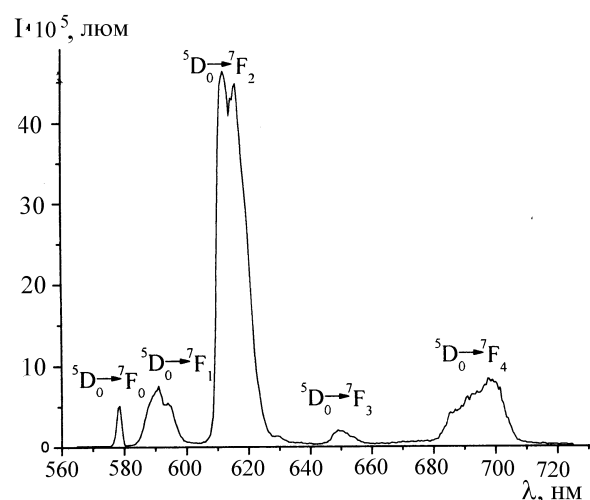


Рис. 4. Спектр люмінесценції металополімеру $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$ у розчині хлороформу CHCl_3 . $T = 77 \text{ K}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$.

[16, 17] дозволяє припустити тригональне оточення центрів симетрії люмінесценції C_{3v} , тобто координаційний поліедр є тригональною двохшапковою призмою.

Зважаючи на те, що метою дослідження є синтез нових матеріалів, які можуть бути використані в якості органічних шарів в електролюмінесцентних пристроях, необхідною умовою є одержання однорідних плівок на їх основі. У зв'язку з цим методом електронної мікроскопії було проаналізовано плівку та порошкоподіб-

ний зразок $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$. Як свідчить аналіз мікрофотографій (рис. 5, *a–в*), одержана система є нанодисперсною з рівномірним розподілом частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі, що підтверджує однорідність хімічного складу металополімеру. Наведена на рис. 5, *г* електроннограма свідчить про відсутність дальнього порядку, тобто підтверджує рентгеноаморфність полімерного комплексу.

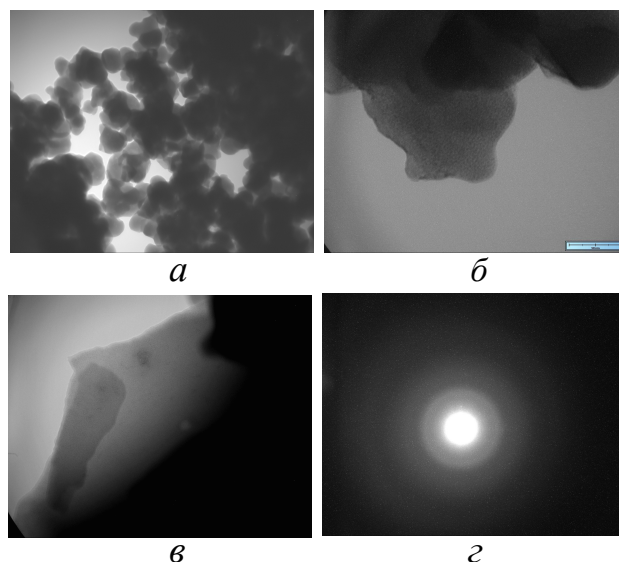


Рис. 5. ТЕМ-мікрофотографії порошку (*a, б*), плівки (*в*) та електроннограма (*г*) $[\text{Eu}(\text{mphrd})_3]_n$. $U = 150 \text{ kV}$, масштабна мітка – 50 nm (*б*).

З метою встановлення розмірності мономерної та полімерної систем комплекси було досліджено методом динамічного розсіювання світла в розчині хлороформу. Як видно з діаграм розподілу (рис. 6, *a, б*), у розчині хлороформу розмір часток мономеру і полімеру практично не відрізняється, що свідчить про відсутність сольватації молекул розчинника до мономеру. На перший погляд розмірність полімерних систем повинна бути вищою, ніж відповідних мономерних. Проте, як відомо, в полімерних молекулах мономерні ланки з'єднані в довгі ланцюги, що обумовлює досить жорстку структуру, а відповідно, і низьку ентропію. Саме з цієї причини полімерні системи схильні до саморганізації. Тому залежно від форми молекули вони будуть мати різний розмір: якщо полімер скручений у клубок, його розмірність становить $\sim 100 \text{ nm}$, якщо

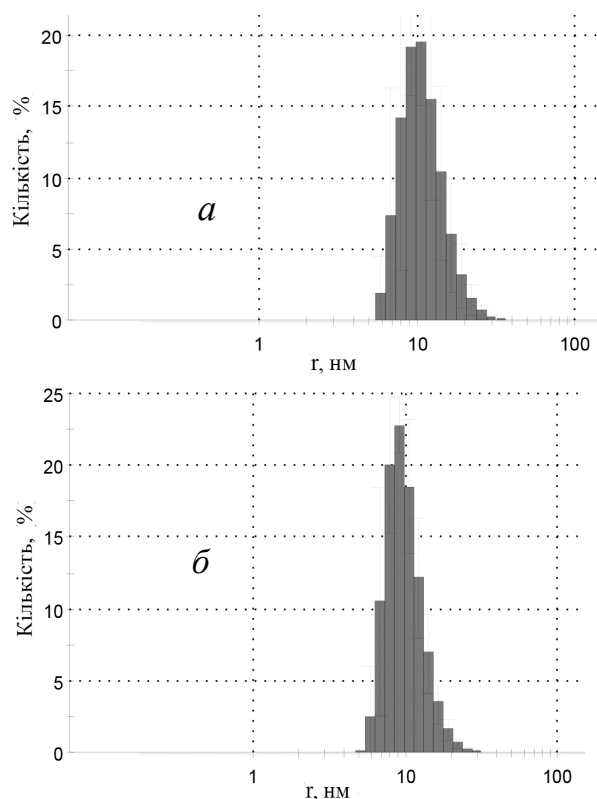


Рис. 6. Діаграми розподілу частинок у системах Eu(mphrd)₃ (а) і [Eu(mphrd)₃]_n (б) у розчині хлороформу.

ж звертається в глобулу — ~10 нм. У зв'язку з вищесказаним можемо припустити, що металополімер [Eu(mphrd)₃]_n має глобулярну структуру.

ВИСНОВКИ. Синтезовано новий β-дикетонатний комплекс європію(III) та одержано металополімер на його основі. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, симетрію, будову координаційного поліедру та властивості мономерного та полімерного комплексів. Проведені дослідження показали, що при полімеризації будова координаційного поліедру залишається незмінною. Розрахований нефлокетичний ефект, параметр ковалентності, свідчить про суттєвий вклад ковалентної складової в зв'язок центрального атома з функціональними групами ліганду. Дослідження фотолюмінесценції комплексів та розраховані квантові виходи свідчать про можливість застосування даних сполук як потенціальних об'єктів в електролюмінесцентних пристроях. Результати електронної мікроскопії підтверджують однорідність металополімеру, а електронограма свідчить про його рент-

геноаморфність. Дослідження дисперсності вивчених сполук показує утворення монодисперсних систем розміру близько 10 нм, з рівномірним розподілом дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

Автори висловлюють подяку співробітникам Фізико-хімічного інституту ім. А.В.Богатського НАН України Н.В.Русаковій та С.С.Смолі за реєстрацію та обрахунок спектрів люмінесценції, а також ТОВ "Наномедтех" за надану можливість використання приладів.

РЕЗЮМЕ. Синтезирован новый комплекс европия(III) с метакроилацетофеноном (2-метил-5-фенилпентен-1-дионом-3,5) и металлополимер на его основе. С использованием физико-химических методов анализа установлены состав, строение и симметрия ближайшего координационного окружения иона европия(III) как в мономере, так и в металлополимере. С учетом смещений в электронных спектрах поглощения рассчитаны параметры ковалентности связи металл–лиганд, которые свидетельствуют о значительной ковалентной составляющей в связи Me–O. Исследована кинетика радикальной полимеризации и определены основные кинетические параметры, в частности скорость $V_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и константа скорости полимеризации $K_\Sigma = 77.7 \cdot 10^{-4}$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·с). Показано, что полученные соединения являются нанодисперсными, с равномерным распределением металла в полимерной матрице. Достаточно высокая эффективность люминесценции (квантовый выход составил 0.031 и 0.038 для мономера и полимера соответственно) свидетельствует о возможности использования данных соединений в качестве исходных материалов в электролюминесцентных приборах.

SUMMARY. The new complex of europium(III) with methacroylaceto phenone (2-methyl-5-phenyl-penten-1-dione-3,5) and metal polymers based on it were synthesized. Composition and structure as well as symmetry of nearest coordination environment of europium(III) ion for monomers and in metal polymers were investigated by physical and chemical methods of analysis. The covalence parameters of the metal–ligand were calculated basing on electronic absorption spectra shifts. This parameters indicating a significant contribution of covalent component in the relationship Me–O. The kinetics of radical polymerization and the main kinetic parameters were studied, particular rate $V_p = 2.72 \cdot 10^{-5}$ mole/(l·s) and constant of polymerization $K_\Sigma = 77.7 \cdot 10^{-4}$ l^{1/2}/(mole^{1/2}·s). The obtained compounds are nanosystems, with a uniform distribution of the metal in the polymer matrix has been shown. The luminescence spectra of the monomer and metal-polymer complexes were

recorded and then analyzed. The luminescence efficiency calculated 0.031 for monomer and 0.038 for metapolymer, indicates the possibility of usage these compounds as a materials in electroluminescence devices.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li X., Wu Y., Gu D., Gan F. // Dyes and Pigments. -2010. -**86**, № 2. -P. 182—189.
2. Hasegawa Y., Kawai H., Nakamura K. et al. // J. Alloys Compd. -2006. -**408–412**. -С. 669—674.
3. Kiriko Masachika, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi, Kimihisa Yamamoto // Chem. Mater. -2004. -**16**, № 26. -P. 5706—5712.
4. Naiying Du, Qunbo Mei, Mangeng Lu // Synth. Met. -2005. -**149**, № 2–3. -P. 193—197.
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Klapshina L.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. -2009. -**79**, № 9. -P. 1802—1810.
6. Wang Z., Samuel I. D.W. // J. Lumin. -2005. -**111**, № 3. -P. 199—203.
7. Guedes M.A., Paolini T.B., Felinto M.C.F.C. et al. // Ibid. -2011. -**131**, № 1. -P. 99—103.
8. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
9. Crislene R.S., Moraes C.G., Gameiro P.A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. -2007. -**87**, № 2. -P. 887—891.
10. Уфлянд И.Е., Ильченко И.А., Старилов А.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1990. -С. 451—453.
11. Zub V.Ya., Berezhnitskaya A.S., Savchenko I.A. et al. // Russ. J. Coordinat. Chem. -2004. -**30**, № 10. -С. 709—712.
12. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1994. -№ 1. -С. 43—47.
13. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. // Теорет. и эксперимент. химия. -1970. -**6**, № 5. -С. 620—628.
14. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. -М.: Наука, 1974.
15. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
16. Петроченков Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 1. -С. 67—73.
17. Vicentini G., Zinner L.B., Zukerman-Schopector J., Zinner K. // Coord. Chem. Rev. -2000. -**196**, № 1. -P. 353—382.

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

Надійшла 10.12.2012

Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, О.Ю.Зинченко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ХЕЛАТОВ SnCl_4 С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Взаимодействием SnCl_4 с пиридиноилгидразонами бензойного (α -HPb, β -HNb, γ -HIb) и диметиламинобензойного (α -HPdb, β -HNdb, γ -HIdb) альдегидов в ацетонитриле синтезированы комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI). Показана возможность их получения спонтанной самосборкой из систем гидразид— SnCl_4 —альдегид— CH_3CN . Термолиз соединений I–VI начинается дегидрохлорированием и сопровождается деструкцией, которая для IV–VI протекает при более высокой температуре 310–340 °C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в соединениях I–VI гидразоны связываются $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{N}(\text{CH}=\text{N})$ — бидентатно-циклически. Координация лигандов в имидной форме является следствием протонирования (HN^+_{py}) вакантного атома азота в гидразидном (N_{py}) фрагменте их молекул. За счет этого происходит компенсация отрицательного заряда, возникающего на координационном узле SnCl_4ON . Исследовано влияние HNdb, HIdb и V, VI на рост тест-штаммов условно-патогенных бактерий и обнаружено высокое ингибирующее действие комплексов на культуры *M. luteus*, *B. subtilis*, *P. vulgaris*.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к исследованию комплексных соединений биологически важных металлов с N,O-донорными лигандами, в частности с гидразонами, которые характеризуются разнообразием свойств (противомикробных, противоопухолевых, противовоспалительных, противогрибковых и т.д. [1, 2]), обусловлен как необходимостью решения ряда практических задач, так и настоятельной потребностью детального понимания процессов в системах, до некоторой степени моделирующих биологические объекты [3–5]. Гидразоны характеризуются своеобразным координационно-химическим поведением. Их молекулы содержат группировку $\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ (аналог пептидной группы) [5], а также дополнительные донорные центры, благодаря чему способны проявлять различную дентатность, менять способ координации и образовывать амидную (имидную) таутомерные формы с фиксацией при комплексообразовании одной из них в зависимости от условий проведения реакции [6]. Несмотря на то, что к настоящему времени получено большое число комплексов с гидразонами, исследования в данной области не теряют актуальности и сейчас, так как установленные закономерности относятся в основном к *d*-металлам [7, 8], а для *p*-элементов носят отрывочный характер [8]. Проведенные нами иссле-

дования на примере тетрахлорида германия в значительной мере восполнили этот пробел информацией о комплексах ароил- и пиридиноилгидразонов ароматических альдегидов (~35) с различными координационными узлами — $\text{GeCl}_2\text{O}_2\text{N}_2$, GeO_4N_2 , $\text{GeCl}_2\text{O}_3\text{N}$, $\text{GeCl}_3\text{O}_2\text{N}$ [9–13]. Работа в этом направлении продолжается нами на примере SnCl_4 [14–18]. Следует отметить, что в литературе ранее были описаны только молекулярные хелаты SnCl_4 с пиридинолгидразонами, полученные в апротонной среде (хлороформ) [8]. В частности, было показано, что пиридиноилгидразоны ацетона в зависимости от положения N_{py} в их молекуле координируются к олову либо монодентатно через N_{py} (β -, γ -положение) либо бидентатно: $\text{N}_{py}-\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ (α -) и $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}-\text{N}_{\text{CH}=\text{N}}$ (β -, γ -) [19].

В качестве объектов исследования нами были взяты пиридиноилгидразоны бензойного и 4-диметиламинобензойного альдегидов. Их выбор позволял проследить влияние положения заместителя (α -, β -, γ - N_{py}) и наличия 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ соответственно в гидразидном и альдегидном фрагментах их молекул на состав, строение комплексов и координируемую форму лиганда, в том числе и при наличии двух азотсодержащих заместителей. Отсутствие данных о принципиальной возможности выделения комплексов оло-

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа и выход комплексов I–VI

Соединение	Брутто-формула	Найдено/вычислено, %					Выход, %	Цвет комплекса
		C	H	N	Cl	Sn		
I	$C_{13}H_{11}N_3OSnCl_4$	32.15/32.13	2.31/2.26	8.67/8.65	29.22/29.23	24.52/24.43	66.0	Желтый
II	$C_{13}H_{11}N_3OSnCl_4$	32.17/32.13	2.28/2.26	8.66/8.65	29.27/29.23	24.49/24.43	65.2	Светло-желтый
III	$C_{13}H_{11}N_3OSnCl_4$	32.11/32.13	2.24/2.26	8.70/8.65	29.19/29.23	24.47/24.43	75.9	Светло-желтый
IV	$C_{15}H_{16}N_4OSnCl_4$	34.08/34.05	3.07/3.03	10.62/10.59	26.84/26.86	22.52/22.45	84.3	Светло-бордовый
V	$C_{15}H_{16}N_4OSnCl_4$	34.10/34.05	3.01/3.03	10.53/10.59	26.81/26.86	22.49/22.45	67.6	Ярко-оранжевый
VI	$C_{15}H_{16}N_4OSnCl_4 \cdot CH_3CN$	35.87/35.83	3.31/3.33	12.31/12.28	24.84/24.82	20.72/20.83	80.8	Бордово-коричневый

ва (IV) с гидразонами темплатной конденсацией побудило нас также для примера исследовать системы $SnCl_4$ —гидразид изоникотиновой кислоты—бензальдегид (1), диметиламинобензальдегид (2)—ацетонитрил и сравнить, таким образом, два разных метода синтеза рассматриваемых координационных соединений тетрахлорида олова. Целью данной работы было также провести исследование антибактериальной активности гидразонов и их комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали $SnCl_4$ ос.ч. ($\rho = 2.03$ г/мл), гидразиды пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот ч., бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды ч.д.а., органические растворители ос.ч. Синтез α -, β -, γ -пиридиноилгидразонов бензойного (α -HPb, β -HNb, γ -HIb) и 4-диметиламинобензойного (α -HPdb, β -HNdb, γ -HIdb) альдегидов проводили реакцией конденсации гидразидов соответствующих кислот с эквимолярным количеством бенз- и 4-диметиламинобензальдегидов в этаноле по общей методике [1], а затем перекристаллизовывали из ацетонитрила. Их чистоту контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюенте хлороформ : метанол = 20:1. Выход (%) и $t_{пл}$ ($^{\circ}C$) соответствуют: HPb – 83(190); HNb – 77 (148); HIb – 88(202), HPdb – 91(200); HNdb – 92 (135); HIdb – 90(206).

Комплексы $[SnCl_4(Pb \cdot H)]$ (I), $[SnCl_4(Nb \cdot H)]$ (II), $[SnCl_4(Ib \cdot H)]$ (III), $[SnCl_4(Pdb \cdot H)]$ (IV), $[SnCl_4(Ndb \cdot H)]$ (V), $[SnCl_4(Idb \cdot H)] \cdot CH_3CN$ (VI) синтезировали прибавлением эквимолярного количества $SnCl_4$ к насыщенным ($V_{р-ля} = 10$ —20 мл)

при температуре кипения ацетонитрильным раствором 0.001 моль соответствующего лиганда. При этом в случае I, III, VI практически сразу наблюдалось выпадение окрашенных осадков, а для выделения остальных комплексов растворы выдерживали при 50—60 $^{\circ}C$ до начала кристаллизации (5—10 мин), а затем оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом (I, III–VI), диэтиловым эфиром (II) и сушили при 80 $^{\circ}C$ до постоянной массы. Результаты элементного анализа и выход комплексов I–VI представлены в табл. 1.

Комплексы III, VI были также получены прибавлением к горячим взвесям $2 \cdot 10^{-3}$ моль гидразида изоникотиновой кислоты в 10 мл ацетонитрила эквимолярных количеств $SnCl_4$, а затем, к полученным растворам, соответствующего альдегида. Образующиеся осадки III (после кипячения с обратным холодильником до начала кристаллизации) и VI (практически сразу) выдерживали при 50 $^{\circ}C$ не более 10 мин, а затем отделяли горячими и обрабатывали аналогично ранее приведенной методике. Выход 64.8 и 85.9 % соответственно.

Элементный анализ выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [20], олово — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin–Elmer. Удельную электропроводность 10^{-3} М растворов соединений из-

меряли в ДМФА на кондуктометре Эксперт-002 при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [21]. ИК-спектры поглощения (4000—400 см⁻¹) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры — на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220 °С. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik–Paulik–Erdely в воздушной среде в интервале 20—1000 °С (скорость нагревания — 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/5 максимальной, эталон — Al₂O₃, держатель образца — платиновый тигель без крышки). Навеска вещества 80 мг. В качестве тест-микроорганизмов использовали штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Proteus vulgaris* ATCC 6896, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, полученные из музея культур микроорганизмов Института эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громашевского АМН Украины. Методика проведения эксперимента описана в работе [18]. Для определения антибактериальной активности готовили рабочие растворы, содержащие по 5.0, 2.5 и 1.25 мг каждого вещества в 1 мл диметилсульфоксида. В опытные пробирки отбирали по 20 мкл рабочих растворов и доводили объем до 1 мл жидкой средой Гисса с глюкозой без индикатора Андреде (конечная концентрация соединений в среде составляла 25, 50 и 100 мкг/мл). Интенсивность роста тест-штаммов определяли по оптической плотности культуры, которую измеряли на спектрофотометре Spekol-10 при длине волны 540 нм (контроль — культуры микроорганизмов, параллельно выращенные в среде Гисса, не содержащей исследованных веществ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Установлено, что при взаимодействии SnCl₄ с пиридиноилгидразонами бензойного и 4-диметиламинбензойного альдегидов в ацетонитриле независимо от гидразидного и альдегидного фрагментов их молекул, в соответствии с результатами элементного анализа (табл. 1), образуются комплексы с одинаковым молярным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1:1:4. Состав соединений, полученных темплатной конденсацией из систем гидразид изоникотиновой кислоты—SnCl₄—альде-

гид оказался аналогичным комплексам III, VI. Однако если выход комплекса VI повысился на 6 %, что, в связи с отсутствием необходимости предварительного синтеза гидразона, является преимуществом, то выход III понизился на 14 % из-за протекания побочной реакции комплексообразования SnCl₄ с гидразидом. Соединения хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, средние — в метаноле, ацетонитриле (только I–III) и практически не растворимы в эфире, нитробензоле.

В растворе ДМФА комплексы I–VI со временем подвергаются сольволизу: значения их λ сначала находятся в пределах 55–60 (I–III), 52–57 (IV–VI), а затем в течение 24–48 ч достигают значений 79.3–83.7 (I–III), 76.4–79.6 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ (IV–VI), характерных для двухионных электролитов в соответствии с пределами λ = 65–90 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Таким образом, с учетом состава I–VI, их можно отнести к разнолигандным комплексам и приписать им следующие формулы: [SnCl₄(Pb·H)] (I), [SnCl₄(Nb·H)] (II), [SnCl₄(Ib·H)] (III), [SnCl₄(Pdb·H)] (IV), [SnCl₄(Ndb·H)] (V), [SnCl₄(Idb·H)]·CH₃CN (VI). Сольватный состав (VI) был определен его изотермическим закаливанием при $t_{\max}$ первого эндо-эффекта (230 °С) по ДТА, зафиксированного на термогравиграмме (табл. 2). Убыль массы при этом (8.2 %) практически совпадала с рассчитанной Δm по ТГ соответствующего эффекта, а содержание хлора (26.85 %) и олова (22.43 %) в образующемся продукте по сравнению с исходным комплексом (табл. 1) увеличивалось и совпадало с вычисленным для [SnCl₄(Idb·H)]. Следовательно, до этой достаточно высокой температуры комплекс VI устойчив, основному процессу термораспада предшествует десольватация.

Анализ термогравиграмм комплексов показал, что, несмотря на одинаковый состав, характер их термолиза в зависимости от положения пиридинового атома азота и альдегидного фрагмента (I–III и IV–VI) несколько меняется (табл. 2). Так, термолиз соединений I–III протекает в три стадии. Первая начинается при 260 (I), 320 (II) и 280 °С (III), сопровождается эндо-эффектом, который характеризуется разной убылью массы по ТГ (74 (I), 52 (II) и 10 % (III)), причем только для III наблюдается термически стабильный участок после первого эффекта. Результаты закаливания соединения III при температу-

Т а б л и ц а 2

Исследование термической устойчивости комплексов I–VI

Соединение	ΔT ($t_{\max}$, °C)↑↓	Δm (ТГ)	SnO ₂ теор	SnO ₂ практ
		%		
[SnCl ₄ (Pb·H)] (I)	260–420 (340↓)	77	31.0	0
	420–650 (620↑)	17		
	650–850 (820↑)	6		
[SnCl ₄ (Nb·H)] (II)	320–380 (370↓)	52	31.0	24.0
	380–620 (570↑)	20		
	620–800 (770↑)	4		
[SnCl ₄ (Ib·H)] (III)	280–340 (330↓)	10	31.0	12.0
	390–490 (480↓↑)	74		
	490–620 (560↑)	4		
[SnCl ₄ (Pdb·H)] (IV)	310–455 (330↓↑)	30	28.5	28.0
	455–680 (480↑, 600↑)	42		
[SnCl ₄ (Ndb·H)] (V)	340–420 (350↓↑, 410↑)	40	28.5	18.0
	430–670 (610↓)	42		
[SnCl ₄ (Idb·H)]·CH ₃ CN (VI)	163–235 (230↓)	8	26.5	28.0
	320–420 (350↓↑, 410↓)	32		
	430–680 (640↑)	32		

ре максимума эффекта (330 °C), убыль массы (8.3 %) и состав образующегося продукта свидетельствовали о том, что при этом удаляется 1 моль хлороводорода (найденно Cl(Sn): 22.7(26.2); вычислено Cl(Sn): 23.7(26.4) для [SnCl₃(Ib)]. В отличие от III, с учетом большой убыли массы, дегидрохлорирование I и II сопровождается деструкцией и в интервале 380–650 °C сопровождается экзо-эффектом с убылью массы 17–20 %. Комплекс III в интервале 390–490 °C теряет 74 % массы, при этом процесс сопровождается эндо-эффектом, переходящим в экзо-эффект. Последняя стадия термолитиз комплексов I–III протекает однотипно и характеризуется экзо-эффектом с незначительной убылью массы. Термолитиз IV–VI начинается при более высокой температуре в интервале 310–450 °C и, в отличие от I–III, протекает однотипно в две стадии с практически равной убылью массы по ТГ. Результаты элементного анализа продуктов закалки V, VI при 410 °C показали отсутствие хлора, что свидетельствует об удалении всех хлоридных ионов на первом этапе. Процесс, вероятно, сопровож-

дается окислением, на что указывает экзо-эффект, сопровождающий эндо-эффект. Выгорание органической части молекулы протекает в интервале температур 450–680 °C и заканчивается образованием SnO₂, масса которого меньше теоретически вычисленной только для V (10 %). В отличие от IV–VI эта разница для II, III составляет 7 и 12 %, а для I — 31 % (табл. 2). Следовательно, термолитиз этих комплексов сопровождается удалением летучих оловосодержащих частиц. В масс-спектрах комплексов присутствуют пики ионов с m/z 36 [H–Cl]⁺ и комплексных частиц [¹²⁰SnCl₃(L)]⁺, где [L] — соответствующий гидразон. Наличие однотипных частиц свидетельствует об одинаковом способе связывания лигандов в комплексах I–VI. Его определение проводили сравнением со-

ответствующих ИК-спектров с использованием литературных данных [8, 22, 23].

В ИК-спектрах комплексов в высокочастотной области отсутствуют частоты колебаний $\nu(\text{NH})$, а в области 1700–1600 см^{–1} — $\nu(\text{C}=\text{O})$ и наблюдаются только две полосы поглощения при 1615–1620 и 1605–1600 см^{–1}, которые можно идентифицировать как частоты $\nu(\text{CH}=\text{N})$, смещенные на 8–10 см^{–1} по сравнению с гидразонами, и $\nu(\text{C}=\text{C})$ кольца. Эти изменения, с учетом наличия в спектрах I–VI новых частот $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ при 585–570 см^{–1}, свидетельствуют о том, что при комплексообразовании произошло смещение амидной таутомерной формы лиганда в сторону имидольной с последующим ее депротонированием за счет образования связи Sn–O [8, 22]. Частоты колебаний $\sigma(\text{NCO})$ в ИК-спектрах I–VI по сравнению с гидразонами изменяются (смещаются в низкочастотную область и расщепляются на 1544–1540 и 1520–1518 см^{–1}), что также может быть интерпретировано как результат координации к олову. Замыкание цикла происходит через азометиновый атом азота, о чем свидетель-

Т а б л и ц а 3

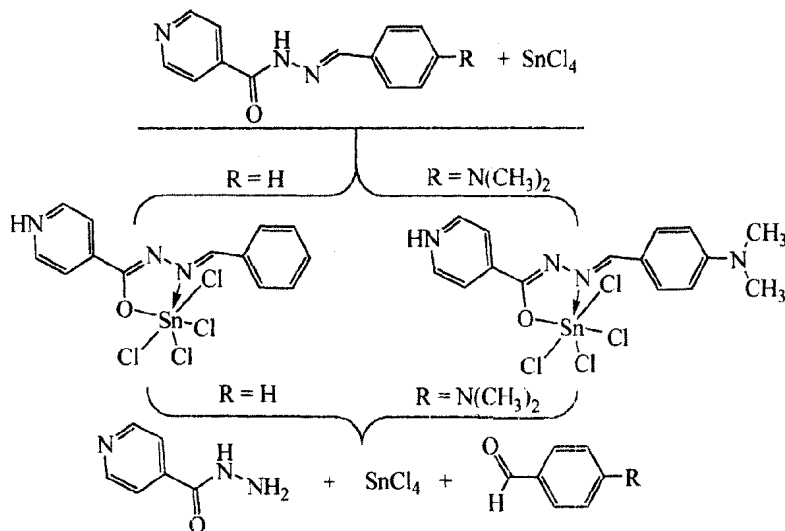
Концентрация исследуемых соединений, которая вызывает максимальное ингибирование роста тест-штаммов

Соединение	Максимальное ингибирование роста (%) / концентрация (мкг/мл)					
	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>M. luteus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>P. aeruginosa</i>
HNdb	30.7/25	87.4/50	49.4/100	32.9/100	98.5/100	38.8/25
[SnCl ₄ (Ndb-H)] (V)	39/100	100/100	96.2/50	22.6/100	100/100	88.9/100
HIdb	21.6/25	93.2/25	63.1/100	20.3/100	100/25	20.8/100
[SnCl ₄ (Idb-H)] (VI)	34.2/100	100/100	97.8/25	12.5/100	100/100	54.6/100

ствует появление в ИК-спектрах комплексов полос $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ при $478\text{--}470\text{ см}^{-1}$ [8, 23] и энергетическая выгодность циклообразования. Следует отметить, что в ИК-спектрах гидразонов присутствуют две интенсивные полосы при 1366 и 1288 см^{-1} , а в этой же области для комплексов — четыре. Например, в спектре соединения III наиболее сильная полоса — 1382 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$) и средней интенсивности 1337 , 1315 и 1303 см^{-1} , что, по всей вероятности, можно связать с изменением частот деформационных колебаний $\sigma(\text{HCN})$, $\sigma(\text{NNC})$ центрального фрагмента молекулы лиганда, также, как и $\sigma(\text{NCO})$, ответственных за образование пятичленного хелатного цикла [21].

С учетом данного способа связывания, результатов элементного анализа и измерения электропроводности следовало ожидать, что в комплексах I, II на координационном узле олова (SnCl_4ON) формируется отрицательный заряд. Так как в молекулах пиридиноилгидразонов бензальдегида имеется один высокоосновный пиридиновый атом азота, можно предположить, что за счет его протонирования и происходит компенсация отрицательного заряда в комплексах I–III. Подобное было обнаружено в структуре комплекса с изоникотиноилгидразоном салицилового альдегида [24]. Несмотря на то, что в IV–VI в составе молекул гидразонов диметиламибензальдегида присутствуют два вакантных атома азота — N_{py} и $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, протонируется именно пиридиновый. В пользу этого свидетельствует одинаковое смещение в вы-

сокочастотную область на $9\text{--}14\text{ см}^{-1}$ частот колебаний пиридинового кольца в спектрах всех комплексов по сравнению с гидразонами ($\delta_{\text{py}} = 995, 618, 405\text{ см}^{-1}$). Таким образом, на основании совокупности полученных данных можно заключить, что независимо от варианта синтеза, образуются комплексы одинакового строения, что показано на примере HIb и HIdb:



Выход готового продукта выше в случае спонтанной самосборки, если темплатной конденсации подвергаются реагенты, в молекулах которых присутствует функциональная группа с сильным +M-эффектом, подобная диметиламинной.

На примере никотиноил- и изоникотиноилгидразонов 4-диметиламинобензальдегидов и соответствующих комплексов олова [SnCl₃(Idb-H)] (V) и десольватированного [SnCl₃(Idb-H)] (VI) проведено исследование их влияния на рост ус-

ловно-патогенних бактерій в залежності від концентрації (25, 50, 100 мкг/мл) (табл. 3). В результаті аналізу спектра і ефективності антимікробного дії вказаних гідразонів і їх комплексів були виявлені наступні закономірності:

– специфіку їх впливу на ріст умовно-патогенних бактерій визначають індивідуальні особливості складу і будови кожного з них, а також біологічні властивості використовуваних штамів; залежність інгібування росту окремих бактерій при збільшенні концентрації носить складний характер;

– протимікробна дія комплексів в основному вище, ніж у вихідних гідразонів; практично повне інгібування росту спостерігалося в разі культур *M. luteus*, *B. subtilis*, спороутворюючого мікроорганізму, володіючого високою стійкістю до несприятливим факторам середовища, *P. vulgaris*, відомого своєю резистентністю до широкого кола антимікробних засобів [25], а також *P. aeruginosa* (комплекс V), яка на сьогоднішній день проявляє найбільший рівень резистентності до існуючих антимікробних препаратів серед збудників внутрішньобільничних інфекцій [26].

Отримані дані свідчать про те, що досліджені комплекси проявляють синергізм дії олова (IV) і гідразонів, а модуляція їх молекул зміною положення азоту (α -, β -, γ -), а також введенням диметиламіногрупи в альдегідний фрагмент — перспективний підхід до створення нового покоління антимікробних препаратів.

РЕЗЮМЕ. Двома методами: поступовим (взаємодія SnCl_4 з гідразоном, попередньо отриманим конденсацією відповідних гідразиду і ароматичного альдегіду) і спонтанною самозбіркою з систем SnCl_4 —гідразид—альдегід— CH_3CN вперше отримано комплекси $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI) з $\text{O}_{\text{C=O}}-\text{N}_{\text{CH=N}}$ координацією гідразону. Встановлено, що сполуки I–VI відносяться до незвичайного типу цвіттер-іонних молекулярних хелатів з координаційним вузлом SnCl_4ON , негативний заряд якого компенсується за рахунок протонування вакантного N_{py} . Досліджено термічну стійкість комплексів I–VI. Показано, що вони

проявляють антимікробну дію по відношенню до ряду тест-штамів умовно-патогенних бактерій.

SUMMARY. Two methods: stepwise (interaction of SnCl_4 with hydrazone, previously obtained by condensation of the corresponding hydrazide and aromatic aldehyde) and the spontaneous self-assembly of the systems SnCl_4 —hydrazide—aldehyde— CH_3CN first obtained complexes $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI) with the $\text{O}_{\text{C=O}}-\text{N}_{\text{CH=N}}$ coordination of the hydrazone. Established that they belong to an unusual type of zwitterionic molecular chelates with coordination node SnCl_4ON , negative charge is compensated by the protonation vacant N_{py} . Thermal stability of complexes I–VI was investigated. It is shown that they exhibit antimicrobial activity against a number of test strains of opportunistic bacteria.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gunjan J., Kumawat L. // Int. J. Pharm. Sci. Res. -2011. -2, № 9. -P. 2408—2412.
2. Rollas S., Guniz Kucukguzel S. // Molecules. -2007. -12, № 8. -P. 1910—1939.
3. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
4. Singh R.B., Jain P., Singh R.P. // Talanta. -1982. -29, № 2. -P. 77—84.
5. Зеленін К.Н. // Сорос. образоват. журн. -1996. -№ 12. -С. 41—46.
6. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. -Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000.
7. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами / Под ред. А.Ю.Цивадзе. -М.: Наука, 1990.
8. Dutta R.L., Hossain Md. Munkir. // J. Sci. Ind. Res. -1985. -44. -P. 635—674.
9. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2001. -46, № 8. -С. 1282—1289.
10. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Там же. -2004. -49, № 3. -С. 401—407.
11. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. // Координац. химия. -2004. -30, № 3. -С. 228—234.
12. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Ткаченко В.Н. // Вопр. химии и хим. технологии. -2004. -№ 6. -С. 33—37.
13. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Огниченко Л.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 3. -С. 19—24.
14. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2010. -15, №3. -С. 77—84.
15. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г. // Вопр. химии и хим. технологии. -2011. -№ 5. -С. 101—105.

-
16. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2009. -**13**, № 12. -С. 65—72.
 17. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И. // Вопр. химии и хим. технологии. -2009. -№ 4. -С. 165—168.
 18. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філіпова Т.О. та ін. // Мікробіологія і біотехнологія. -2009. -№ 1, вип. 5. -С. 49—55.
 19. Aggarwal R.C., Varaprasada R.D. // Inorg. Nucl. Chem. -1981. -**43**. -Р. 1922—1926.
 20. Cheng F.W. // Microchem. J. -1959. -**24**, № 6. -Р. 989—991.
 21. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -№ 7. -Р. 81—122.
 22. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
 23. Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang // J. Organomet. Chem. -2010. -**695**, № 5. -Р. 653—662.
 24. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Shishkin O.V., Zubatiuk R.I. // XV-th Intern. Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". -Chisinau, Moldova. -2006. -Р. 178.
 25. Страчунский Л.С., Решедько Г.К., Стецюк О.У. и др. // Клин. микробиология и антимикроб. химиотерапия. -2003. -№ 5. -С. 35—46.
 26. Yang Y.J., Livermore D.M. // Antimicrob. Agents Chemotherapy. -1988. -**32**, № 9. -Р. 1385—1391.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 21.11.2012

УДК 621.35

Д.А.Ткаленко, В.С.Кублановский, Ю.П.Вишневская, В.Д.Присяжный, Е.В.Белецкий

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ВЕРСИЯ О ПРИРОДЕ АНОДНОГО ЭФФЕКТА

Предложена и обоснована новая альтернативная версия, которая относится к анодному эффекту, обнаруженному при электрическом получении алюминия из криолитно-глиноземного расплава. Рассмотрена модель анодного процесса, учитывающая особенности массопереноса в электролите при разных соотношениях компонентов, в том числе истощение прианодного слоя по криолиту в результате концентрационных изменений. Доказано, что в условиях промышленного электролиза около поверхности анода может образовываться тонкий слой твердого или квазитвердого электролита. Такой слой имеет низкую электропроводность и его появление является причиной резкого повышения рабочего напряжения на электролизере.

ВВЕДЕНИЕ. Анодный эффект как аномальное явление в электрохимии впервые был обнаружен при электролитическом выделении алюминия из криолито-глиноземного расплава [1]. Этот эффект играет важную роль в процессе промышленного получения алюминия, поэтому исследованию его природы и причин появления уделяется достаточно большое внимание.

В настоящее время практически весь алюминий получают электролизом криолито-глиноземного расплава при температуре 950 °С в гальваностатическом режиме [1–3]. Электролит представляет собой высокотемпературный раствор Al_2O_3 в Na_3AlF_6 . Как следует из диаграммы плавкости системы Al_2O_3 — Na_3AlF_6 , фрагмент которой дан на рис. 1, температура плавления эвтектики в такой системе составляет около 930 °С. В состав эвтектической смеси входит 15 % мас. Al_2O_3 (26.6 % мол. или 4 моль/л). В промышленном электролите всегда присутствует также 2–3 % фтористого кальция, который несколько снижает температуру плавления и, соответственно, потери алюминия. В указанном расплаве при температуре 950 °С на катоде выделяется алюминий, а конечными продуктами анодного процесса являются моно- и диоксид углерода. Анодный процесс можно представить как двухстадийный: электрохимическое окисление присутствующих в расплаве ионов оксида O^{2-} и химическое взаимодействие образующегося кислорода с материалом анода (графитом). Иногда анодный процесс представляют как прямое электрохимическое окисление графита с участием ок-

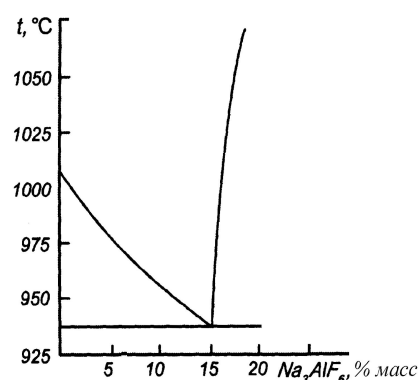


Рис. 1. Фрагмент диаграммы плавкости системы криолит—глинозем.

сидных ионов. Плотность анодного тока в рабочем режиме 0.5—1.0 А/см², а напряжение на ванне — 4.0—5.0 В [4, 5]. Однако несколько раз в сутки электролизеры самопроизвольно выходят из нормального технологического режима. При одной и той же токовой нагрузке напряжение на электролизере поднимается до 100 В и выше, вблизи поверхности графитового электрода наблюдается искрение, резко повышается локальная температура электролита (образуется слой плазмы). Часто наблюдается обволакивание электрода “газовой рубашкой”, которая препятствует прямому контакту анода с электролитом. Такое нарушение нормального режима электролиза и было названо анодным эффектом. Установлено, что анодный эффект возникает при снижении концентрации глинозема в электролите до 1—2 % мас. и устраняется введением в электролит но-

вых порций глинозема [5]. Характер изменения напряжения на ванне в интервале времени между двумя анодными эффектами показан на рис. 2, заимствованном из работы [6].

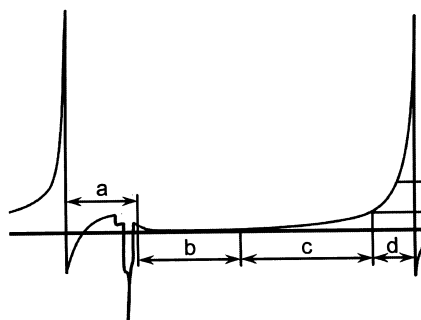


Рис. 2. Изменение во времени напряжения на электролизе для получения алюминия: *a* — после введения глинозема; *b* — начальный, нормальный период работы; *c* — постепенное нарастание напряжения; *d* — период анодного эффекта [6].

О природе анодного эффекта имеются противоречивые мнения. Первая версия о причинах его происхождении была основана на представлениях об определяющем влиянии изменения поверхностного натяжения на границе расплава с графитовым электродом [1–4]. Предполагалось, что из-за изменения поверхностного натяжения снижается смачиваемость электрода расплавом, вокруг электрода формируется “газовая рубашка”, что и приводит к резкому повышению рабочего напряжения и наблюдаемому искрению. Такая версия доминировала несколько десятилетий в нескольких вариантах. В одних работах отмечается, что поверхностное напряжение изменяется в результате снижения концентрации поверхностно-активных частиц, которыми являются ионы оксида. В других работах утверждается, что поверхностное натяжение изменяется в результате формирования на поверхности анода слоя графитовой пыли. Только относительно недавно была сформулирована вторая версия, в соответствии с которой повышение рабочего напряжения и искрение обусловлены образованием на поверхности графитового электрода малопроводящего слоя из неких фторидных соединений типа C_xF_y , которые обладают к тому же низкой смачиваемостью [3]. Из-за ухудшения смачиваемости графитового анода расплавом вблизи анода формируется прослойка из пузырьков оксидов углерода.

Вследствие этого растет омическое сопротивление на границе электролит/анод, что и влечет за собой снижение тока (в потенциостатическом режиме) или резкое повышение напряжения (в гальваностатическом режиме).

В данной работе обсуждается новая версия, касающаяся причин появления анодного эффекта. Эта версия основывается на учете изменения состава прианодного слоя электролита и формирования вследствие этого на поверхности электрода слоя закристаллизовавшегося криолито-глиноземного расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из материального баланса алюминиевого электролизера следует, что основной процесс в электролизере сводится к электролитическому разложению Al_2O_3 на алюминий и на кислород [5]. Поэтому со временем общее содержание глинозема в расплаве снижается. Помимо этого, при прохождении постоянного тока особенно ощутимые концентрационные изменения происходят в непосредственной близости к поверхности электродов (точнее, в диффузионных слоях электролита). Таким образом, при электролизе может существенно снижаться концентрация глинозема именно у поверхности анода. В принципе, если концентрация Al_2O_3 будет снижаться до некоторого предела, из-за обеднения расплава по Al_2O_3 при данной рабочей температуре становится возможной кристаллизация расплава в соответствии с диаграммой плавкости (рис. 1) и, как следствие, резкое повышение напряжения на ванне в результате формирования малопроводящего слоя застывшего электролита. Для обоснования такой гипотезы о происхождении анодного эффекта в данной работе проведены оценочные расчеты с учетом того, что плотность анодного тока при электролизе составляет $0.5\text{--}1.0\text{ А/см}^2$, а анодный эффект начинает проявляться соответственно при снижении содержания глинозема в объеме электролита до $1.0\text{--}2.0\text{ \% мас.}$ [5], а также с учетом динамики нарастания напряжения на электролизной ванне в период между двумя анодными эффектами (рис. 2).

Для проведения расчетов примем, что при плотности анодного тока 1.0 А/см^2 анодный эффект наступает при снижении содержания глинозема до $2.0\text{ \% мас.}$ Сначала рассмотрим, насколько сильно может повыситься рабочее напряжение на ванне в результате снижения элек-

тропроводности криолито-глиноземного расплава при изменении содержания Al_2O_3 от 15 до 2.0 %.

Следует иметь в виду, что при подобном снижении содержания глинозема после перехода через линию ликвидуса исходный расплав превращается в суспензию, в которой в качестве твердой фазы выступают частицы криолита. Данных по исследованию электропроводности криолито-глиноземных суспензий такого рода в литературе не найдено. Однако к настоящему времени построено несколько моделей проводимости гетерогенных сред, получены аналитические выражения, связывающие эффективную проводимость среды с проводимостями включений, их концентрацией в суспензии и формой зерен. Эффективная проводимость расплава, в котором однородно распределены частицы криолита, может быть оценена, например, с использованием модели Максвелла [7], который вывел уравнение для расчета эффективной проводимости χ смеси, состоящей из сфер с проводимостью χ_G , окруженных сплошной средой с проводимостью χ_L :

$$\chi/\chi_L = 1 - 3\phi / [(2 + \chi_G/\chi_L)/(1 - \chi_G/\chi_L) + \phi], \quad (1)$$

где ϕ — объемная доля фазы сфер:

$$\phi = V_G/(V_G + V_L),$$

здесь V_G и V_L — объем сфер и среды соответственно.

Поскольку проводимость твердых частиц криолита χ_G в нашем случае близка к нулю и, следовательно, $\chi_G/\chi_L = 0$, уравнение (1) можно упростить до:

$$\chi/\chi_L = 1 - 3/(2/\phi + 1). \quad (2)$$

Из соотношения компонентов в эвтектической смеси (см. диаграмму плавкости) следует, что при содержании глинозема 2.0 % мас. в жидкой фазе в составе эвтектики находится 11.4 % мас. криолита. Представим себе, что остальной криолит (около 90 %) находится в виде мелкодисперсной твердой фазы, распределенной среди эвтектики. Такой электролит, с другой стороны, можно представить как совокупность твердых частиц криолита, смоченных эвтектикой. Учтем, что оставшаяся эвтектика в количестве (2.0 + 11.4) % мас. сохраняет свою исходную электропроводность, а твердые частицы криолита можно рассматривать как неэлектропроводные частицы. Тогда в соответствии с уравнением (2) электропроводность образующегося композит-

ного электролита должна быть примерно в 10 раз ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава.

Как следует из баланса напряжения, в начале электролиза падение напряжения в криолито-глиноземном электролите составляет 1.2 В (37 % от общего напряжения на ванне 4.5 В) [5]. Из-за снижения электропроводности расплава в десять раз падение напряжения в электролите повысится до 12 В и полное напряжение на ванне станет равным 15.3 В. Таким образом, за счет снижения электропроводности расплава при снижении содержания в нем глинозема до 2.0 % мас. не может произойти повышение рабочего напряжения на ванне до 100 В и выше. По нашему мнению, такое постепенное и не очень сильное повышение напряжения, вызываемое изменением содержания глинозема в объеме электролита от 15 до 2.0 % мас., соответствует участку с на качественной диаграмме (рис. 2).

Как видно, резкое повышение напряжения на ванне, которым сопровождается анодный эффект, обусловлено иными причинами и явлениями. При рассмотрении такого рода причин целесообразно отдельно рассмотреть возможную роль концентрационных изменений в самом прианодном слое электролита. Действительно, известно, что при прохождении тока наиболее существенные концентрационные изменения имеют место именно в диффузионном слое [8].

При прохождении постоянного тока в диффузионном слое электролита концентрация электрохимически активных частиц, которыми в данном случае являются ионы оксида O^{2-} , может значительно отличаться от содержания этих ионов в объеме расплава. Именно в таком диффузионном слое формируются профили распределения концентрации в соответствии с уравнениями Фика. Для стационарного электролиза такие профили можно упрощенно представить в виде прямых (рис. 3), которые в гальваностатическом режиме поляризации на всем протяжении электролиза сохраняют свой наклон в соответствии с выражением

$$i = nFD(C^0 - C^S)/\delta = \text{const}, \quad (3)$$

где C^0 и C^S — концентрации электрохимически активных частиц O^{2-} соответственно в объеме электролита и в непосредственной близости к поверхности электрода, а δ и D — толщина диффу-

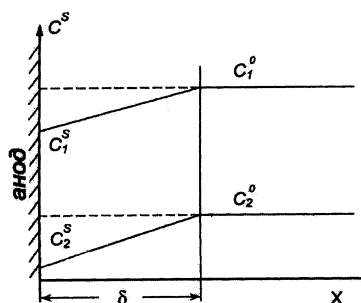


Рис. 3. Распределение глинозема (ионов оксида) вблизи поверхности графитового анода в условиях гальваностатической поляризации при нормальном режиме работы (C_1^S, C_1^0) и перед наступлением анодного эффекта (C_2^S, C_2^0).

зионного слоя и коэффициент диффузии ионов O^{2-} . При выбранной плотности тока i значения C^0 и C^S различаются на $i\delta/nFD$:

$$C^S = C^0 - i\delta/nFD. \quad (4)$$

Если в уравнениях (3) и (4) значение n принять равным шести, C^S и C^0 можно относить и к молярным концентрациям глинозема.

В начале электролиза, когда C^0 имеет большие значения, относительный вклад величины $i\delta/nFD$ в C^S небольшой и C_1^S не очень сильно отличается от C_1^0 (рис. 3). Однако со временем, по мере снижения C^0 , когда $i\delta/nFD$ становится сравнимым с C^0 , величина C^S приближается к нулю. Это равносильно истощению приповерхностного слоя электролита по оксидным ионам (и по глинозему). В такой ситуации C^S становится во много раз более низкой по сравнению с C^0 (выполняется соотношение $C_2^S \ll C_2^0$, рис. 3). В этом случае можно рассматривать два варианта. Первый вариант — это кристаллизация расплава за счет того, что приэлектродный слой превращается в слой практически чистого криолита, температура плавления которого выше, чем рабочая температура электролизера. Вторым вариантом — в приэлектродном слое формируется слой из смеси, состоящей из частиц криолита, слабо смоченных небольшим количеством эвтектики. И в том, и в другом случае вблизи поверхности анода образуется слой, обладающий высоким омическим сопротивлением, что приводит к появлению большого дополнительного падения напряжения на электролизере. Это очевидно для случая с закристаллизовавшимся слоем расплава. Можно показать, что большое падение напря-

жения должно локализоваться и во вязкой гетерогенной смеси, преимущественно состоящей из твердых частиц криолита и небольшого количества эвтектики. Действительно, в работе [9] установлено, что на газовыделяющем электроде коэффициент массопереноса D/δ ионов оксида O^{2-} в расплавленных электролитах при 700°C составляет $1.9 \cdot 10^{-3}$ см/с. Рабочая температура криолито-глиноземного расплава 950°C , поэтому с учетом [9] для условий получения алюминия значение D/δ ионов оксида O^{2-} можно принять равным $3.2 \cdot 10^{-3}$ см/с. Несложно показать, что при таком значении D/δ выражение $i\delta/nFD$ в уравнении (5) по своему значению приближается к 0.5 моль/л, что эквивалентно 1.89 % мас. Al_2O_3 , и содержание глинозема в непосредственной близости к поверхности электрода составляет около 0.11 % мас. Из диаграммы плавкости следует, что при таком содержании Al_2O_3 хорошо проводящей жидкой фазы (эвтектики) в расплаве будет находиться всего 0.6 % мас. В соответствии с соотношениями Максвелла электропроводность получаемой в таких условиях гетерогенной фазы по меньшей мере на два порядка ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава. Таким образом, формирующаяся у поверхности электрода гетерогенная фаза при работе в гальваностатическом режиме может быть причиной резкого повышения напряжения на ванне. На рис. 2 переход к описанной ситуации отвечает участку d . Он совпадает с началом резкого увеличения падения напряжения на ванне (до 100—120 В), которое в основном локализуется в сформированном твердом или весьма вязком (почти твердом) слое электролита. Он совпадает также с началом искрения вблизи поверхности анода, поскольку при создаваемых напряжениях на ванне могут происходить “пробои” такого слоя и возникать электрические разряды (подобные тем, которые наблюдаются, например, при анодировании алюминия в процессе формирования на нем оксидного слоя). Если в период анодного эффекта в расплав ввести Al_2O_3 , его содержание увеличивается не только в общем объеме электролизера, но и в прианодном слое. При этом состав этого слоя изменяется, результатом чего является исчезновение ранее образованных малопроводящих фаз. Таким образом, благодаря внесению извне глинозема общее сопротивление электролизера уменьшается и ра-

бочее напряжение на ванне снижается до значительных, характерных для нормальной работы электролизера (участок *b* на рис. 2). Снизить вероятность появления анодного эффекта можно также, понижая плотность анодного тока (величина $i\delta/nFD$ уменьшается за счет числителя). Действительно, при снижении плотности тока до 0.5 A/cm^2 анодный эффект проявляется при меньшем содержании глинозема (около 1 % мас.) [5].

Если учесть, что коэффициент массопереноса D/δ в ионных расплавах равен $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, в соответствии с уравнением первого закона Фика на начальном этапе электролиза (после введения очередной порции глинозема и содержании его 10 % мас.) критическая плотность анодного тока должна составлять примерно 4.9 A/cm^2 , то есть имеет намного большее значение, чем практически используемая плотность тока ($0.5\text{--}1.0 \text{ A/cm}^2$). Поэтому на начальном этапе электролиза анодный эффект не проявляется (участок *b*, рис. 2).

Рассмотренная версия о происхождении анодного эффекта не противоречит тому факту, что в период проявления анодного эффекта вокруг анода формируется "газовая рубашка". Действительно, если в таких условиях вблизи поверхности электрода формируется очень вязкий слой гетерогенной смеси, которая находится на грани полной кристаллизации, образующиеся анодные газы отторгают его от поверхности. Определяющей при этом является не смачиваемость электрода расплавом, а консистенция приэлектродного слоя электролита. Предложенная здесь версия полностью соответствует тому факту, что после введения в электролит дополнительного количества глинозема анодный эффект исчезает и технологический процесс нормализуется. В отличие от других версий она также поясняет не только скачкообразное повышение рабочего напряжения (собственно анодный эффект), но и постепенный рост напряжения (перед анодным эффектом на участке *c*, рис. 2), который мы связываем с увеличением количества твердой фазы в гетерогенной системе после пересечения линии ликвидуса.

Национальный технический университет "КПИ"
Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Запропоновано та обґрунтовано нову альтернативну версію, що стосується анодного ефекту, який виявлено при електрохімічному одержанні алюмінію з криоліто-глиноземних розплавів. Розглянуто модель анодного процесу, яка враховує особливості масопереносу в електроліті при різних співвідношеннях компонентів. Доведено, що в умовах промислового електролізу біля поверхні анода може утворюватися тонкий шар твердого або квазітвердого електроліту. Такий шар має низьку електропровідність і його поява є причиною різкого підвищення робочої напруги на електролізері.

SUMMARY. Alternative version, which touches an anode effect which is observed at the electrochemical production of aluminium from cryolite-aluminous melts, was offered. The model of anode process which takes into account the features of mass transfer in an electrolyte at different components correlations was considered. It is proved that in the conditions of industrial electrolysis thin layer of solid or quasisolid electrolyte can appear near the anode surface. Such layer has low conductivity and its appearance is reason of sharp increase of working voltage.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thonstad J., Nordmo F., Vee K. // *Electrochim. Acta*. -1973. -**18**, № 49. -Р. 27—32.
2. Стендер В.В. Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1961.
3. Кунтий О.І., Зозуля Г.І. Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію. -Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 2006.
4. Алаторцев А.В., Кузьмин Р.Н., Савенкова Н.П. // Прикладная физика. -2007. -№ 4. -С. 34—43.
5. Альфа-металл. Справочные материалы, ГОСТ. Глава XVIII. Основы расчета алюминиевого электролизера. 2010 г.
6. Томилов А.П. Прикладная электрохимия, 3-е изд. -М.: Химия, 1984.
7. Бакин К.Б., Симакова О.Н., Поляков П.В. и др. // *J. Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. -2011. -2, № 4. -С. 162—169.
8. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.
9. Шаповал В.И., Василенко В.А. // *Укр. хим. журн*. -1974. -**40**, № 8. -С. 868—871.

Поступила 21.09.2012

А.В.Куций, Н.В.Машкова, Ф.Д.Манілевич, Л.Х.Козін

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА СТАЛЕВИХ КАТОДАХ,
ПОВЕРХНЕВО МОДИФІКОВАНИХ ПЕНТАОКСИДОМ НІОБІЮ,
ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ЛУЖНОГО РОЗЧИНУ

Для деполяризації катодного виділення водню на сталевих електродах з лужного розчину запропоновано метод термічного модифікування поверхні електродів пентаоксидом ніобію. Встановлено, що перенапряга виділення водню на сталевих катодах після модифікування їх поверхні значно зменшується. Показано, що до і після модифікування поверхні сталевих катодів пентаоксидом ніобію виділення водню на них відбувається за однаковим стадійним механізмом і його швидкість лімітується кінетичними обмеженнями.

ВСТУП. Водень є універсальним енергоносієм, а також сировиною та реактивом, що використовується в багатьох галузях промисловості. Відомо 10 методів одержання водню [1]. Основна кількість водню виробляється шляхом парової конверсії природного газу (біля 85 %) [2]. За допомогою електролізу одержують тільки біля 4 % водню [2], хоча цей метод має ряд безсумнівних переваг порівняно з іншими методами, головними з яких є наступні [3]: висока чистота одержуваного водню (99.6—99.9 %), доступність та низька вартість сировини (води), простота технологічної схеми, висока надійність в експлуатації та простота обслуговування електролізерів, корисний побічний продукт (кисень). Основним недоліком, що стримує широке застосування електролізу як методу одержання водню, є великі затрати електроенергії на його проведення. Біля 70 % собівартості електролітичного водню складає саме вартість використаної електроенергії [3].

Затрати електроенергії на проведення електролізу при фіксованій величині струму визначаються напругою на клеммах електролізера, яка включає ряд складових згідно з формулою [3]:

$$U = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}} + E_{\text{кон}} + E_{\text{диф}} + IR_{\text{з}} + IR_{\text{д}} + IR_{\text{м}}, \quad (1)$$

де $E_{\text{к}}$ та $E_{\text{а}}$ — термодинамічні рівноважні значення потенціалів катода та анода; $\eta_{\text{к}}$ та $\eta_{\text{а}}$ — перенапряга катодного виділення водню та анодного виділення кисню; $E_{\text{кон}}$ та $E_{\text{диф}}$ — концентраційна та дифузійна поляризації; I — сила струму; $R_{\text{з}}$, $R_{\text{д}}$ та $R_{\text{м}}$ — омичні опори відповід-

но електроліту, діафрагми та металевих провідників і контактів.

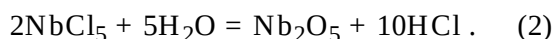
Окрім різниці рівноважних термодинамічних потенціалів анода і катода, яка при електрохімічному розкладанні води складає 1.229 В [1] при температурі 25 °С та атмосферному тиску, суттєві значення мають перенапряги відповідних катодного та анодного процесів. Мета даної роботи — розробка недорогих електродів з низьким значенням $\eta_{\text{к}}$ при електролізі лужного розчину та дослідження закономірностей катодного виділення на них водню. Серед доступних і досить дешевих матеріалів, які можна рекомендувати для виготовлення катодів водневих електролізерів, відносно низьке значення перенапряги катодного виділення водню має сталь [4].

Згідно з літературними даними, для зниження катодної перенапряги при одержанні водню електролізом лужного розчину випробувані різноманітні методи модифікування поверхні електродних матеріалів (фізичні, хімічні, електрохімічні), направлені на створення більш розвинутої та поруватої поверхні, а також на надання поверхні каталітичної активності у відповідній електродній реакції. Раніше був запропонований в якості катода для виділення водню нікель Ренея [4]. В останні десятиліття запропоновані різноманітні дво- і багатокомпонентні одно- і багаточарові поверхневі каталізатори катодного виділення водню. Наприклад, для модифікації поверхні катодів перспективними є ренеєвські сплави (Ni-Al-Mo, Ni-Mo-Ti-Al, Ni-Mo-Zn, Ni-Mo-Si-Al-O) [5] та скелетні каталізатори на основі нікелю та його сплавів, одержані

плазмовим напиленням [6]. Очевидно, що оптимальним є одночасне створення високорозвиненої, бажано, наноструктурованої та каталітично активної поверхні електродів.

У ряді робіт [7—11] встановлено, що каталітична активність різних електродів у реакції катодного виділення водню значно зростає при наявності на поверхні електродів адсорбованого кисню, оксидів або гідроксидів. При катодній поляризації таких електродів у розчині електроліту може відбуватись відновлення поверхневих оксидів та гідроксидів, у результаті чого утворюється дуже розвинена, можливо аморфна, поверхня продуктів відновлення з високою каталітичною активністю по відношенню до реакції виділення водню. В даній роботі для модифікування поверхні сталевих електродів з метою зниження перенапруги катодного виділення водню з лужного розчину випробуваний пентаоксид ніобію.

МЕТОДИКИ ТА МАТЕРІАЛИ. В якості вихідної сполуки ніобію для термічного модифікування поверхні сталі використали його пентахлорид, який при контакті з вологим повітрям та водою гідролізується. Після нагрівання продуктів гідролізу до 600—1000 °C утворюється пентаоксид ніобію, а сумарна реакція утворення пентаоксиду ніобію з його пентахлориду має наступний вигляд [12, 13]:



Вихідні пластинчасті електроди (сталь 12Х-18Н10Т) шліфували наждачним папером № 400 та обезжирювали содою і етиловим спиртом, після чого протравлювали в суміші кислот $\text{HCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 2:6:1$ протягом 5 хв. Для промивки електродів використовували воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Кашеподібні продукти гідролізу NbCl_5 нанесли на підготовлені електроди, висушили, після чого витримали в муфельній печі протягом 4 год при температурі 1100 °C. Температура плавлення Nb_2O_5 складає 1460—1510 °C [12—15], і в даній роботі вона не була досягнута. Однак на поверхні сталевих електродів було одержане тонке спечене покриття.

Для порівняльних досліджень катодного виділення водню з лужного розчину на поверхнево модифікованих та немодифікованих сталевих електродах застосували метод потенціоди-

намічних та гальванодинамічних поляризаційних кривих при невисокій швидкості розгортки потенціалу (2 мВ/с) або струму (0.5 мА/с). Катодні поляризаційні криві були одержані в 30 %-му розчині КОН при кількох температурах у діапазоні від 25 до 55 °C. Поляризаційні вимірювання виконали за допомогою потенціостата IPC-Pro M, з'єданого з комп'ютером. Геометрична площа робочої поверхні досліджуваних електродів складала 1 см², неробоча поверхня була ізольована епоксидним лаком. Перед проведенням поляризаційних вимірювань на немодифікованих сталевих електродах їх робочу поверхню готували так само, як перед термічним модифікуванням. Для прискорення висушування споліскували електроди в етиловому спирті та видаляли залишки спирту та води за допомогою фільтрувального паперу.

Розчин лугу готували, використовуючи КОН кваліфікації х.ч. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Електрохімічні вимірювання виконали в стандартній скляній електрохімічній комірці, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода (х.с.с.) порівняння, з'єданого зі скляним капіляром через електролітичний місток, заповнений насиченим розчином хлориду калію. В якості допоміжного електрода застосували нікелеву фольгу площею 10 см². Необхідну температуру розчину електроліту підтримували за допомогою термостата U-4, деаерацію розчину проводили високочистим аргоном.

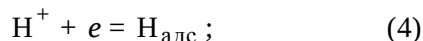
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Деполяризуючу дію поверхневого шару модифікованих електродів на катодне виділення на них водню оцінювали, порівнюючи значення перенапруги виділення водню на немодифікованих та модифікованих електродах. Теоретично величина перенапруги η_k розраховується за рівнянням:

$$\eta_k = E_i - E_r \quad (3)$$

де E_i — потенціал електрода при певному струмі виділення на ньому водню, а E_r — рівноважний потенціал водневого електрода в тому ж розчині [16, 17].

У даній роботі поляризаційні вимірювання виконувались на сталевих електродах, опущених у розчин лугу. Такі електроди при від-

сутності виділення на них водню не можуть вважатися водневими, оскільки за визначенням водневий електрод — це металева пластина, що омивається газоподібним воднем і опущена в розчин, який містить іони водню [16]. На інертному електроді в розчині лугу встановлюються наступні рівноваги [18]:



Ще складнішою є ситуація, коли одночасно з катодним виділенням водню утворюються інші електродні продукти, наприклад, гідрид металу електрода [19]. За таких умов вимірний стаціонарний потенціал неполяризованого електрода слід вважати тільки компромісним потенціалом кількох електродних процесів, а не рівноважним потенціалом водневого електрода.

Крім того, як зазначено в роботі [20], в багатьох випадках водень, що виділяється на катоді, взаємодіє з матеріалом катода, що приводить до істотної зміни властивостей катода. Багато металів розчиняють в собі водень, в результаті чого можуть збільшуватись параметри їх кристалічної ґратки, а також може суттєво змінюватись робота виходу електрона з металу [20]. Останнє має привести до зміни величини електрохімічної перенапруги. Залізо, яке є основним компонентом нержавіючої сталі, ендотермічно поглинає водень, який виділяється на ньому катодно [21]. Про зміну властивостей сталевих електродів при виділенні на них водню свідчить також те, що стаціонарне значення напруги на клеммах промислового електролізера з такими електродами при електролізі лужного розчину встановлюється тільки через кілька діб після запуску електролізера [3, 4]. Таким чином, рівноважний потенціал, який вимірюється за умов, коли водень на електроді не виділяється, відповідає електроду, фізико-хімічні властивості якого відрізняються від властивостей електрода при виділенні на ньому водню. У такому випадку виміряні значення E_i та E_r будуть стосуватися певною мірою різних електродних матеріалів.

У даній роботі розраховували різницю між потенціалом поляризованого електрода та стаціонарним потенціалом неполяризованого електрода ($E_{\text{ст}}$) і, враховуючи попередні викладки, розглядали її як уявну перенапругу виділення водню. Саме ця величина має практичне зна-

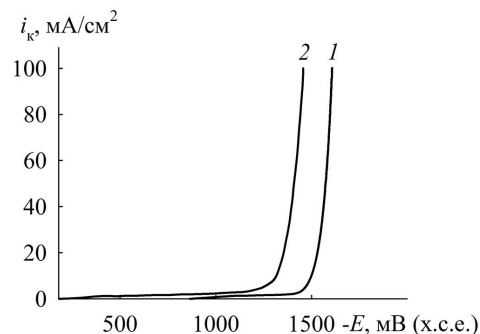


Рис. 1. Десяті залежності густини струму виділення водню з 30 %-го розчину КОН (25 °С) від потенціалу сталевих катодів до (1) та після (2) термічного модифікування їх поверхні пентаоксидом ніобію.

чення для оцінки зменшення напруги на клеммах електролізера в результаті деполіризації електродних процесів.

Слід зазначити, що пентаоксид ніобію, який знаходиться на поверхні модифікованих електродів, може частково розчинятись у розчині лугу з утворенням ніобату калію, що приводить до зміни морфології поверхні, особливо при катодному виділенні на ній водню. Для відстеження впливу зміни властивостей електродів при виділенні на них водню на величину розрахованої перенапруги проводили циклічні багаторазові (до 10 циклів) поляризаційні вимірювання від стаціонарного потенціалу неполяризованого електрода до заданого потенціалу або струму (прямий хід) і знову до початкового значення потенціалу або нульового струму (зворотний хід). Встановлено, що результати поляризаційних вимірювань на поверхнево модифікованих сталевих катодах значно залежать від кількості циклічних вимірювань. Перенапруга виділення водню на модифікованому електроді суттєво зменшується при проведенні десяти циклів поляризаційних вимірювань, і тільки результати дев'ятого та десятого циклів практично співпадають. Тому для аналізу закономірностей катодного виділення водню на досліджених електродах використали дані десятих поляризаційних кривих прямого ходу, тобто дані, одержані на стабілізованих електродах. На рис. 1 співставлені десяти залежності густини струму від потенціалу, одержані на немодифікованому сталевому електроді та на електроді, поверхнево модифікованому пентаоксидом ванадію. Видно, що водень виділяється катодно на досліджених електродах при до-

силь високим негативним значенням потенціалу, причому модифікування сталевих електродів пентаоксидом ніобію приводить до зміщення потенціалів виділення водню в область менш негативних значень.

Для розрахунку уявної перенапруги виділення водню потрібні були значення стаціонарного потенціалу електродів при відсутності поляризації. Такі значення встановлювалися через 60–90 хв після відключення катодної поляризації. При цьому значення $E_{ст}$, які встановлювалися на поверхнево модифікованих електродах після проведення десяти катодних циклічних поляризаційних вимірювань, значно відрізнялися від початкових їх значень. Початковий стаціонарний потенціал неполяризованого сталевго електрода, модифікованого пентаоксидом ніобію, складав -188 мВ відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, а після одержання на ньому десяти циклічних катодних поляризаційних кривих і відключення поляризації встановився потенціал, який складав -1028 мВ при температурі 25°C .

На рис. 2 приведені залежності густини струму виділення водню на немодифікованому та модифікованому сталевих електродах від перенапруги, розрахованої за даними десятих поляризаційних кривих і значеннями $E_{ст}$, які встановлювалися після завершення десяти циклічних вимірювань. Видно, що перенапруга виділення водню на модифікованих сталевих електродах значно менша, ніж на немодифікованих. При густині струму 100 мА/см^2 і температурі 25°C

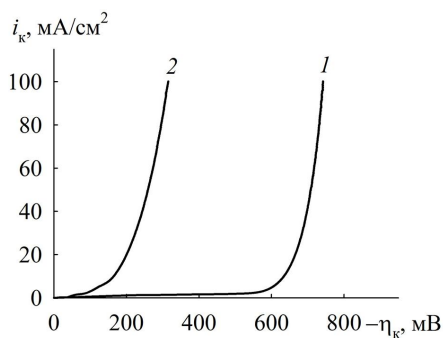


Рис. 2. Залежності густини струму виділення водню від перенапруги на сталевих катодах в 30 %-му розчині КОН (25°C) за даними десятих поляризаційних кривих і значеннями $E_{ст}$ після завершення поляризаційних вимірювань: 1 — немодифікована сталь; 2 — сталь, модифікована Nb₂O₅.

$^\circ\text{C}$ різниця в значеннях η_k на немодифікованій сталі та на сталі, модифікованій Nb₂O₅, складає 426 мВ. Такий результат співпадає з даними, одержаними в роботі [11], де показано, що нікель, який проявляє високу початкову каталітичну активність у реакції катодного виділення водню з лужного розчину, з часом значно деактивується, в результаті чого суттєво зростає значення η_k . Однак введення в лужний розчин пентаоксиду ванадію, який за властивостями близький до використаного в даній роботі пентаоксиду ніобію, приводить до реактивації нікелевого катода і повернення η_k майже до початкового значення.

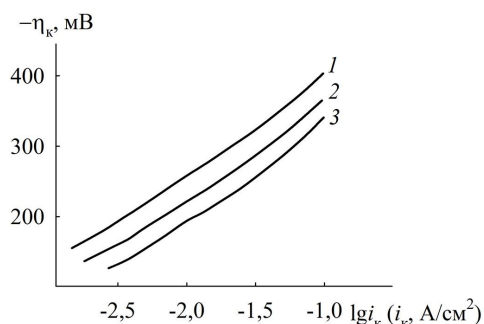


Рис. 3. Залежності перенапруги виділення водню від логарифма густини струму, одержані на сталевому катоді, модифікованому Nb₂O₅, в 30 %-му розчині КОН при температурах: 1 — 25°C , 2 — 40°C , 3 — 55°C .

Для дослідження механізму катодного виділення водню на поверхнево модифікованих сталевих електродах також використали дані десятих поляризаційних кривих, одержаних при трьох температурах розчину КОН. На рис. 3 приведені залежності перенапруги сталевго катода, модифікованого Nb₂O₅, від логарифма густини струму виділення водню при температурах лужного розчину 25 , 40 та 55°C . Видно, що значення η_k зменшуються при підвищенні температури. Нахили прямолінійних ділянок залежностей $\eta_k - \lg i_k$ змінюються від 131.3 до 133.0 мВ при зростанні температури від 25 до 55°C .

На рис. 4 приведена залежність густини струму виділення водню на сталевому електроді, модифікованому Nb₂O₅, від параметра $1/T$ при перенапрузі $\eta_k = 250$ мВ, яка відповідає області прямолінійних ділянок на кривих рис. 4. Тангенс кута нахилу ($\text{tg}\gamma$) одержаної прямолінійної залежності дорівнює $-1.61 \cdot 10^3$, а ефективна енергія активації, розрахована за формулою:

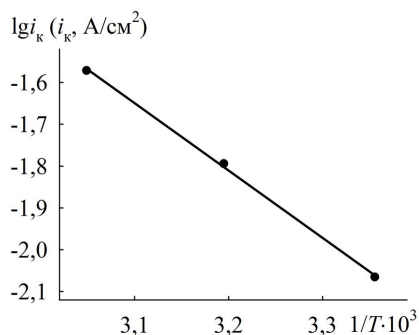


Рис. 4. Залежність логарифма густини струму виділення водню на сталевому електроді, поверхнево модифікованому пентаоксидом ніобію, від параметра $1/T$ при $\eta_k = 250$ мВ.

$$A = -2.303Rt\gamma, \quad (6)$$

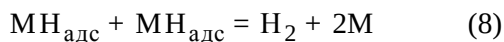
де R — універсальна газова константа, складає 30.85 кДж/моль. Таке значення A свідчить про кінетичний контроль швидкості катодного виділення водню на модифікованому сталевому електроді і про те, що прямолінійні ділянки кривих рис. 4 дійсно є тафелевими [22].

Виходячи із значень нахилів прямолінійних ділянок кривих рис. 3, можна зробити висновки, що можливими механізмами виділення водню на поверхнево модифікованому сталевому катоді з лужного розчину є механізми Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровського або Тафеля–Горіучі [16]. При реалізації механізмів Фольмера–Тафеля і Фольмера–Гейровського швидкість катодного виділення водню визначається швидкістю електрохімічної реакції відновлення іонів водню з води з утворенням адсорбованого на поверхні електрода атомарного водню:

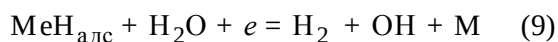


де M — матеріал електрода.

Далі адсорбований атомарний водень швидко рекомбінує за реакцією:



(механізм Фольмера–Тафеля) або десорбує в результаті реакції електрохімічної десорбції:



(механізм Фольмера–Гейровського).

Швидкість утворення адсорбованого атомарного водню з урахуванням того, що активність води фактично дорівнює 1, описується наступним кінетичним рівнянням:

$$i_k = k_k \exp\left(-\frac{\alpha F \eta_k}{RT}\right), \quad (10)$$

де k_k — константа швидкості реакції (7); α — коефіцієнт переносу електрона; F — число Фарадея.

З рівняння (10) випливає, що кутовий тафелевий коефіцієнт b_k визначається за формулою:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{\alpha F} \quad (11)$$

і дорівнює експериментальним його значенням за умови, що $\alpha = 0.45$.

Згідно з роботою [16], якщо швидкість катодного виділення водню лімітується швидкістю реакції рекомбінації (8), рівняння, що зв'язує перенапругу та швидкість електродного процесу, також має форму рівняння Тафеля:

$$\eta_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (12)$$

однак формула для розрахунку коефіцієнта b_k має наступний вигляд:

$$b_k = -2.303 \frac{RT}{2\delta F}, \quad (13)$$

де коефіцієнт δ є величиною, що характеризує природу адсорбції водневих атомів, і відображає тип ізотерми адсорбції ($0 < \delta < 1$). При значеннях δ , які відповідають вказаному діапазону, коефіцієнт b_k також може мати значення, близькі до одержаних експериментально.

Визначені в даній роботі значення кутових коефіцієнтів прямолінійних ділянок поляризаційних кривих виділення водню на немодифікованих сталевих електродах зростали від 132.7 мВ при 25 °С до 145.0 мВ при 55 °С. При цьому електродний процес в області прямолінійних ділянок протікав з кінетичними обмеженнями швидкості ($A = 48.1$ кДж/моль). Такі значення b_k практично співпадають з їх значеннями при виділенні водню на поверхнево модифікованих сталевих катодах, з чого можна зробити висновок, що механізм виділення водню на сталевому електроді після модифікування його поверхні пентаоксидом ніобію не змінюється.

ВИСНОВКИ. Для деполізації катодного виділення водню на сталевих електродах з лужного розчину в даній роботі запропонований метод термічного модифікування поверхні електродів пентаоксидом ніобію. У результаті катодних поляризаційних вимірювань на немодифікованих та на поверхнево модифікованих

сталевих електродах у 30 %-му розчині КОН встановлено, що на величину перенапруги катодного виділення водню на модифікованих електродах суттєвий вплив справляє тривалість електролізу і стан поверхні електрода. Тому для співставлення значень η_k на різних електродах використали дані, одержані на стабілізованих електродах. Значення η_k на сталевих катодах після модифікування їх поверхні пентаоксидом ніобію значно зменшуються. Різниця в значеннях η_k на немодифікованій сталі та на сталі, модифікованій Nb_2O_5 , складає 426 мВ при 100 мА/см² і температурі 25 °С.

У результаті аналізу поляризаційних кривих, одержаних на поверхнево модифікованих та на немодифікованих електродах при кількох температурах лужного розчину, розраховані значення реальної енергії активації катодного виділення водню в області прямолінійних ділянок кривих та визначені кутові коефіцієнти прямолінійних ділянок відповідних поляризаційних кривих. Встановлено, що до і після модифікування поверхні сталевих катодів пентаоксидом ніобію швидкість виділення водню на них лімітується кінетичними обмеженнями і відбувається за однаковим стадійним механізмом.

РЕЗЮМЕ. Для деполяризації катодного виділення водороду на стальных электродах из щелочного раствора предложен метод термического модифицирования поверхности электродов пентаоксидом ниобия. Установлено, что перенапряжение выделения водороду на стальных катодах после модифицирования их поверхности значительно уменьшается. Показано, что до и после модифицирования поверхности стальных катодов пентаоксидом ниобия выделение водороду на них происходит по одинаковому стадийному механизму и его скорость лимитируется кинетическими ограничениями.

SUMMARY. A method of thermal modification of electrode surface by niobium pentaoxide has been proposed for depolarization of cathodic hydrogen evolution on steel electrodes. It has been established that hydrogen evolution overvoltage on steel cathodes decreases greatly after modification of their surface. It has been shown that hydrogen evolution on steel electrodes proceeds by the same stepwise mechanism before and after modifi-

cation of their surface by niobium pentaoxide, and evolution rate is limited by kinetic restrictions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. // Рос. хим. журн. -2006. -**50**, № 6. -С. 5—18.
3. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. -М.: Химия, 1970.
4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
5. Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Терентьев А.А., Рыжиков А.В. // 1-й Международ. симп. по водородной энергетике, 1-2 ноября 2005 г., МЭИ. -Москва, 2005. -С. 156—163.
6. Крюков Ю.И., Луковцев В.П., Петренко Е.М. // Вестн. МИТХТ. -2010. -**5**, № 1. -С. 47—50.
7. Коровин Н.В. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 8. -С. 1688—1696.
8. Nidola A. // Int. J. Hydrogen Energy. -1984. -**9**, № 5. -Р. 367—375.
9. Maximovitch S., Durand R. // J. Electroanal. Chem. -1983. -**149**, № 1-2. -Р. 273—277.
10. Коровин Н.В., Козлова Н.И., Куменко М.В. // Электрохимия. -1985. -**21**, № 3. -С. 383—387.
11. Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. // Electrochim. Acta. -2001. -**47**, № 4. -Р. 613—621.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1966. -Т. II.
13. Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. -М.: Металлургия, 1990.
14. Краткая химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л.Кнунянц. -М.: Изд-во "Советская энциклопедия", 1961.
15. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
16. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, КолосС, 2008.
18. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
19. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -**139**, № 1. -Р. 98—105.
20. Майтак Г.П. // Записки Института химии АН УРСР. -1939. -**VI**, № 1. -С. 45—54.
21. Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. // Электротехн. комплексы и системы управления. -2008. -№ 1. -С. 60—65.
22. Томилов Б.И., Лошкарев И.А. // Докл. АН СССР. -1963. -**151**, № 4. -С. 894—897.

В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонський, О.С.Стець, О.К.Балаласєв

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МІДНИХ ПОКРИТТІВ,
ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ ІЗ СУЛЬФАТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ,
ЩО МІСТЯТЬ АКРИЛОВУ КИСЛОТУ ТА АКРИЛАМІД**

З використанням анодної хроноамперометрії та хімічних методів аналізу показано, що покриття, електроосаджені з сульфатнокислих розчинів у присутності акрилової кислоти або акриламід, складаються з двох компонентів — металічної міді та комплексних сполук іонів Cu^+ з органічними лігандами. Структура і кількість таких комплексних сполук залежать від густин струму електроосадження і співвідношення концентрацій добавки та катіонів Cu^{2+} . За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено, що хімічною сполукою в осаді є π -комплекс Cu^+ з аніонною формою добавок. За результатами рентгенофазового аналізу неорганічна компонента осаду вбудовується у кристалічну структуру міді без утворення окремої фази.

ВСТУП. Вибір ефективних поверхнево-активних речовин для гальванотехніки не може вирішуватися у відриві від теоретичних досліджень по вивченню їх впливу на всі можливі стадії електродного процесу, а також на властивості отриманих покриттів. Найбільш широке практичне використання мають сполуки, що містять декілька активних електронодонорних центрів. Так, у якості речовин, поліпшуючих структуру і властивості мідних покриттів, запропоновані акрилова кислота (АК) і поліакриламід [1]. Подібно до АК на процес електровідновлення іонів купруму діють і її аналоги — акриламід (АА) та аліловий спирт [2]. Причому розряд Cu^{2+} у присутності зазначених добавок характеризується наявністю проміжної хімічної реакції комплексоутворення іонів Cu^+ з добавками й подальшого процесу їх полімеризації. Це приводить до суттєвої зміни умов електрокристалізації міді та, як наслідок, — до зміни складу катодного покриття. З нашої точки зору, за рахунок явищ, описаних вище, вказані речовини здатні виступати в якості стабілізаторів нанорозмірних елементів металевої фази, що є важливим для цілеспрямованого формування ультрамікродисперсій металів.

У попередніх дослідженнях нами було показано [3], що при електрохімічному формуванні мідних осадів з сульфатнокислих розчинів з вмістом АК у кількості, яка пропорційна вмісту катіонів купруму(II), катодний осад міді може містити деяку частину сполук купруму(I), що

є електрохімічно малоактивними. Аналогічні результати отримані також для розчинів з АА. Метою роботи було дослідження складу та властивостей катодних осадів, отриманих в присутності АК та АА.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Дослідження складу та структури осадів, одержаних у різних умовах, проводили за допомогою наступних методів: анодної хроноамперометрії, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії. Кінетичні особливості процесу електроосадження досліджували за допомогою циклічної хроновольтамперометрії.

Базовий робочий розчин містив 0.1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4 . До нього додавали 0.05—0.20 М АК або АА. Використовували наступні реактиви: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., додатково очищений за методикою [4], H_2SO_4 х.ч., АК ч.д.а., АА ос.ч. Усі розчини готували на двічі дистильованій воді.

Циклічні хроновольтамперометричні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 та двокоординатного потенціометра Н 307/1. Вольтампереграми вимірювали при швидкостях розгортки потенціалу $V=5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ В/с. Використовували платиновий робочий електрод площею 0.5 см^2 та мідний допоміжний електрод. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно насиченого хлоридно-срібного електрода порівняння, який з'єднувався з робочою коміркою за допомогою капіляру Лугіна.

Гальванічні осади міді осаджували на різних катодних матеріалах: мідь, платина, титан, нержавіюча сталь, скло з електропровідним шаром SnO_2 , нержавіюча сталь з вакуумно напиленим титан-нітридним покриттям. Спираючись на результати попередніх досліджень, для кожного методу обирали відповідний електродний матеріал.

Формування покриттів для хроноамперометричних досліджень здійснювали при катодній густині струму $2\text{--}10\text{ мА/см}^2$ з дотриманням умови проходження через розчин однакової кількості електрики. Осадження проводили на електроді з платини площею 0.3 см^2 . Катодні осади розчиняли анодно у базовому розчині в потенціостатичних умовах при $E = +200\text{ мВ}$ відносно мідного електрода порівняння, що містився безпосередньо в комірці. Інтегруванням анодних I, t -залежностей визначали кількість електрики, що витрачається на розчинення осаду. За співвідношенням кількості електрики, що витрачається на розчинення та отримання осаду (Q_A/Q_K), оцінювали вміст малоактивної неорганічної частини осаду.

За результатами хроноамперометричних досліджень було виявлено, що найбільша частина електрохімічно малоактивної неорганічної компоненти міститься в осаді за низької густини струму осадження, тому в подальшому склад та структуру вивчали для осадів, осаджених в гальваностатичних умовах за катодної густини струму 2 та 4 мА/см^2 .

Для ІЧ-спектроскопічного дослідження мідь осаджували на електродах площею 6 см^2 із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Осад був напруженим та погано зчепленим з основою. Він відокремлювався від поверхні та механічно перетворювався в порошкоподібний стан. Спектральні дослідження проб у вигляді тонкодисперсних порошків проводили ІЧ-Фур'є спектрометром Nicolet S10 компанії Thermo Fisher Scientific, оснащеним приставкою дифузного розсіювання (Smart Diffuse Reflectance). Вимірювання проводили в середньому ІЧ-діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, спектр реєструвався за 100 сканів зі спектральною роздільною здатністю 8 см^{-1} . Висока електропровідність зразків привела до сильного зміщення довгохвильового плеча електронного спектру у вимірювану ІЧ-область. У зв'язку з цим спектри приводили до базової лінії у

вигляді лінійної функції, що проходить через мінімальне значення спектральної кривої в крайніх точках досліджуваного ІЧ-діапазону.

Теоретичне моделювання ІЧ-спектрів комплексів виконували за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі–Фока та гібридного B3LYP DFT методу без урахування ефектів сольватації. Це дозволяє порівнювати розрахункові спектри з експериментально отриманими в повітряній атмосфері ІЧ-спектрами. Для розрахунків були обрані два типи базисних наборів. Центральний іон описувався базисом Wachters+f, а для опису атомів, що входять до складу лігандів, використовували базисний набір 6-311G** [5].

Рентгенофазові дослідження проводили за допомогою рентгівівського дифрактометра ДРОН-2 у монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Осади міді товщиною 2 мкм отримували на електродах зі скла з електропровідним шаром SnO_2 площею 2 см^2 . При використанні даного електродного матеріалу на рентгенограмах не відчувалися лінії підложки. Дифрактограми обробляли згідно з методиками, викладеними в роботі [6]. З рентгенограм розраховували параметри отриманих покриттів — розмір кристалітів, число мікронапруг та питому кількість дислокацій.

Морфологію мідних покриттів, осаджених на чужорідному електроді площею 1 см^2 , досліджували методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА-102-02. В якості чужорідного електрода використовували пластинку зі сталі з титан-нітридним покриттям, нанесеним шляхом вакуумного напилення.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для гальванічних осадів міді, отриманих на різних катодних матеріалах, спостерігається зміна зовнішнього вигляду покриття при додаванні у вихідний розчин АК чи АА. Це може бути результатом зміни як якісного складу осадів, так і їх кристалічної будови. Було встановлено, що при анодній обробці мідних осадів, отриманих в присутності досліджуваних добавок на титановому або сталевому електродах, не весь катодний осад розчиняється. Певна частина його залишається на поверхні електрода у вигляді дисперсії чорного кольору.

Спираючись на літературні дані [7], можна

було зробити висновок про наявність у катодному осаді купрум(I) оксиду, який при анодній обробці переходить у купрум(II) оксид чорного кольору та залишається на поверхні електрода. Але у досліджуваних розчинах міститься 1 моль/л сульфатної кислоти, що унеможливило утворення оксидів у досліджуваному інтервалі потенціалів [8]. У той же час відомо, що іони Cu^+ здатні утворювати стійкі комплекси з координацією лігандів за π -електронами кратного C—C-зв'язку [7]. Нами було висунуто припущення, що електрохімічно малоактивна компонента осаду складається з π -комплексів купруму(I) з АК або АА. Кількість та склад цих сполук залежать від вмісту добавки в електроліті та густини струму осадження міді.

Для підтвердження даного припущення та визначення природи електрохімічно малоактивної компоненти осаду нами була перевірена здатність залишку розчинятися в розчині аміаку. Як відомо [9], сполуки купруму(I) легко розчиняються у розчинах аміаку, тоді як металічна мідь реагує з ним лише в присутності окисників (наприклад, кисню повітря). Електрод з чорним осадом, що залишився після анодного розчинення мідного осаду, занурювали в деаерований очищеним азотом розчин аміаку (1:1) і витримували в ньому при постійній продувці азотом протягом 4 год. За цей час чорний осад розчинився повністю, а розчин не змінив колір. При контакті з повітрям цей розчин поступово змінив колір на синій, що свідчить про окиснення іонів Cu^+ до Cu^{2+} .

Таким чином, катодні осади, електроосажені з сульфатнокислих розчинів, що містять АК та АА, складаються з двох компонентів: металічної міді та комплексних сполук іонів Cu^+ з органічними лігандами.

Для більш детального дослідження електрохімічної поведінки осадів та визначення їх складу було проведено хроноамперометричне дослідження анодного розчинення осадів. На рис. 1 представлені анодні хроноамперограми осадів, отриманих з базового розчину без добавок та в присутності АК. Як видно, при осадженні міді з розчинів з АК вигляд хроноамперограм анодного розчинення осадів суттєво змінюється. Так, для мідних покриттів, отриманих з розчину без добавок (рис. 1, крива 1), на хроноамперограмі спостерігається область май-

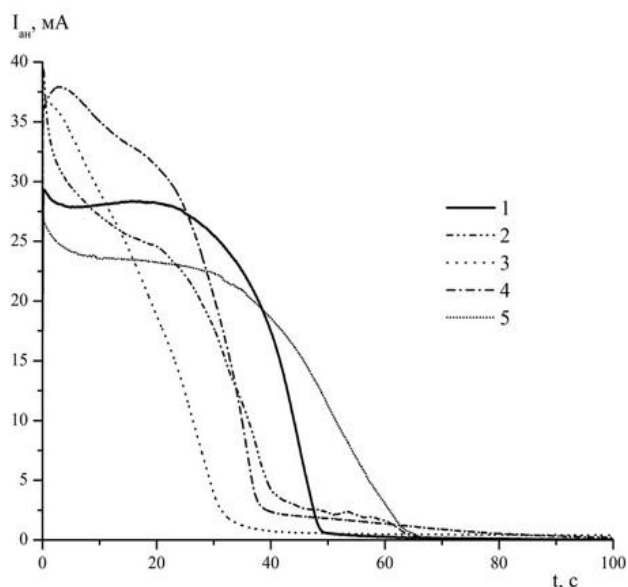
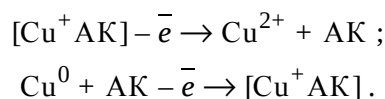


Рис. 1. Хроноамперограми анодного розчинення осадів міді, отриманих при катодній густині струму 2 mA/cm^2 у базовому розчині (1) та у розчинах з додаванням 0.20 моль/л АК (2), а також 0.05 моль/л АК при різних катодних густинах струму: 2 (3), 4 (4), 10 mA/cm^2 (5).

же незмінної сили струму, а слідом — різке зниження її до нуля, що є характерним для розчинення однокомпонентного осаду. У нашому випадку цим компонентом є металічна мідь.

При розчиненні міді, отриманої з розчинів з АК, хроноамперограми змінюються кардинально. Причому, в залежності від складу електроліту, з якого осаджувалась мідь, та густини струму осадження характер цих змін різний (рис. 1, криві 2–5).

Так, у випадку розчинення осадів, отриманих при $i_k = 2\text{—}4 \text{ mA/cm}^2$ з розчину, що містив 0.05 M АК, спочатку анодний струм зростає з часом, а потім поволі спадає (рис. 1, криві 3 та 4). Відсутність на I, t -залежності плато вказує на процес паралельного розчинення багатокомпонентного осаду. Крім металічної міді, вочевидь, розчиняється і π -комплекс Cu^+ з АК, який включився в осад під час осадження. На нашу думку, причиною зростання сили струму у перший період електроокиснення осаду може бути каталітична реакція, яка описується схемою:



Збільшення струму осадження до 10 mA/cm^2 призводить до зменшення кількості сполук Cu^+ з АК у катодному осаді і тому його розчинення при анодній поляризації відбувається приблизно так (рис. 1, крива 5), як і чистої міді (крива 1).

Якщо осадження мідних плівок проводити з розчинів з великим вмістом АК (0.20 моль/л) (рис. 1, крива 2), то на I, t -кривих їх анодного розчинення з'являється друге плато з низькими значеннями анодного струму. Вочевидь, при збільшенні концентрації добавки змінюється форма комплексу, що включається в осад. У даному випадку вірогідним є формування комплексів з більшим координаційним числом, наприклад, $[\text{Cu}^+(\text{AK})_2]$. Форма комплексу з більшою кількістю молекул ліганду є менш активною в електрохімічному відношенні, тому її розчинення є лише частковим і відбувається після повного розчинення металічної міді.

Формування кількох форм проміжних комплексів підтверджується результатами циклічної хроновольтамперометрії (рис. 2). Так, на катодній частині кривої, отриманої у базовому розчині (рис. 2, крива 1), спостерігається перегин, що вказує на стабільність переносу електрона, анодна ж частина кривої містить лише один пік, який відповідає розчиненню однокомпонентного осаду, тобто металічної міді. На відміну від цього, на кривій, виміряній у розчині, що міс-

тить 0.2 моль/л АК, спостерігаються три чіткі окреслених катодних хвилі (рис. 2, крива 2). Кожній з катодних хвиль відповідає своя анодна хвиля (рис. 2, криві 2–4). Зовнішній вигляд анодного піку першої катодної хвилі (рис. 2, крива 3) вказує на те, що при потенціалах близько 0 мВ формується розчинна форма комплексу іонів Cu^+ з АК, окисненню якої відповідає розмитий пік в інтервалі потенціалів $+200$ — $+500 \text{ мВ}$. При більших катодних потенціалах (-100 мВ) формується інша нерозчинна форма комплексів, окисненню якої відповідає анодний пік при потенціалі $+100 \text{ мВ}$ (рис. 2, крива 4). Гостра форма піку вказує на розчинення твердої фази з поверхні електрода. Подальше збільшення потенціалу (рис. 2, крива 2) приводить до утворення металічної міді, анодному розчиненню якої відповідає гострий анодний пік при потенціалі $+200$ — $+300 \text{ мВ}$, аналогічний анодному піку кривої, отриманої в базовому розчині (рис. 2, крива 1). Подібна картина спостерігалася і при електроосадженні міді з розчинів, що містять АК.

На зміну складу катодних осадів при введенні в електроліт добавок вказує також співвідношення кількості електрики, яка витрачена на розчинення осаду з платинового електрода (Q_A) та на його осадження (Q_K), отримане при хроноамперометричному розчиненні осадів. За співвідношенням Q_A/Q_K можна оцінити вміст комплексних сполук іонів Cu^+ .

Для осадів, одержаних з базового розчину без добавок, величина співвідношення Q_A/Q_K близька до одиниці та не залежить від густини струму осадження (рис. 3). Деяке відхилення співвідношення від одиниці ($\sim 3\%$) може бути пов'язане з дифузією іонів Cu^+ в об'єм електроліту з наступним їх диспропорціонуванням. Для осадів, отриманих у присутності АК чи АК, величина Q_A/Q_K змінюється в широких межах: від 0.7 для густини струму осадження $i_K = 2 \text{ mA/cm}^2$ до майже 1 для $i_K = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Вочевидь, при одержанні осадів за низьких густин струму ті потенціали, які встановлюються, не забезпечують високу швидкість утворення металічної міді. Це приводить до накопичення в приелектродному просторі значної кількості нерозчинної форми комплексів купруму(I) та включення їх до складу осаду. З підвищенням густини струму збільшує-

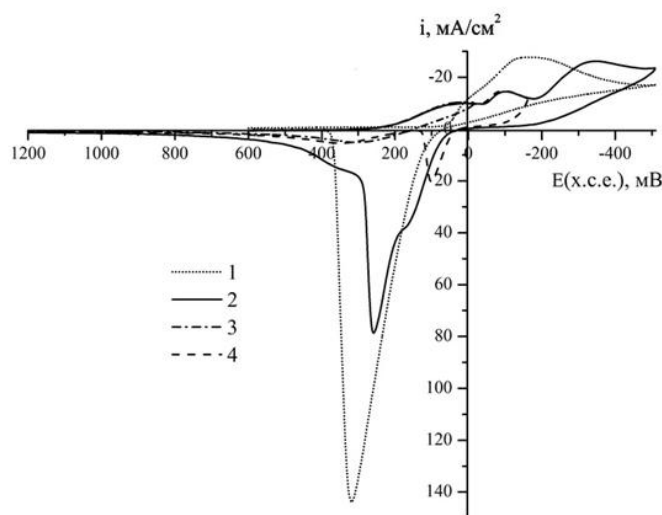


Рис. 2. Циклічні хроновольтампєрограми, отримані у базовому розчині (1) та у розчині з додаванням 0.2 моль/л АК у різних діапазонах потенціалу (2–4) (швидкість розгортки 100 мВ/с).

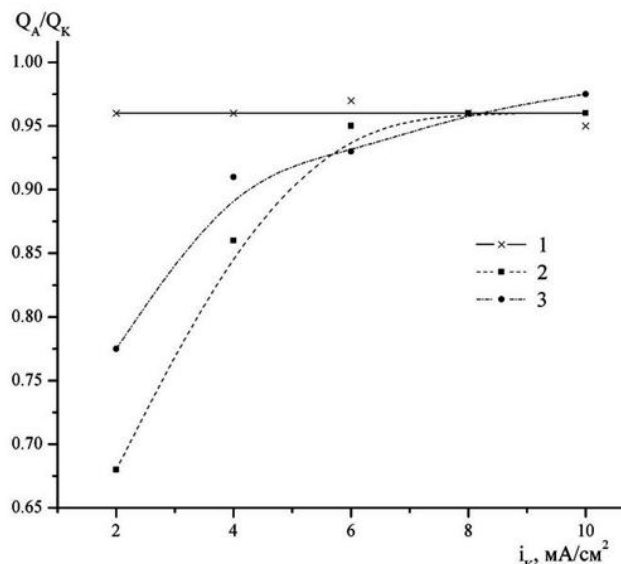


Рис. 3. Співвідношення кількості електрики, яка витрачена на розчинення мідного осаду з платинового електрода і на його отримання у базовому розчині (1) та у розчинах з додаванням 0.05 моль/л АК (2) чи 0.05 моль/л АА (3).

ться потенціал осадження і, таким чином, збільшується вихід за струмом реакції $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, що приводить до зменшення вмісту сполук купруму (I) у катодному осаді.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень осадів міді, отриманих у присутності АК і АА, підтверджують наявність в них π -комплексів купруму(I). Експериментальні спектри катодних осадів, а також індивідуальних лігандів (спектр АК реєструвався у рідкій фазі) наведені на рис. 4. Для ідентифікації ліній експериментального ІЧ-спектру ми провели моделювання спектрів комплексів, що можуть включатися до складу осадів. На нашу думку, включення катіонних комплексів в осад є мало імовірним, оскільки у даному випадку в осад мають також включатися протийони (SO_4^{2-}), а таких ліній у спектрі не виявлено. Імовірно, в умовах тривалого електролізу катіонні комплекси зазнають структурних змін та перетворюються на нейтральні комплекси з аніонною формою ліганду. Тому в якості модельних комплексів ми обрали бінарні структури Cu^+L^- з різною координацією лігандів. Моделювання ком-

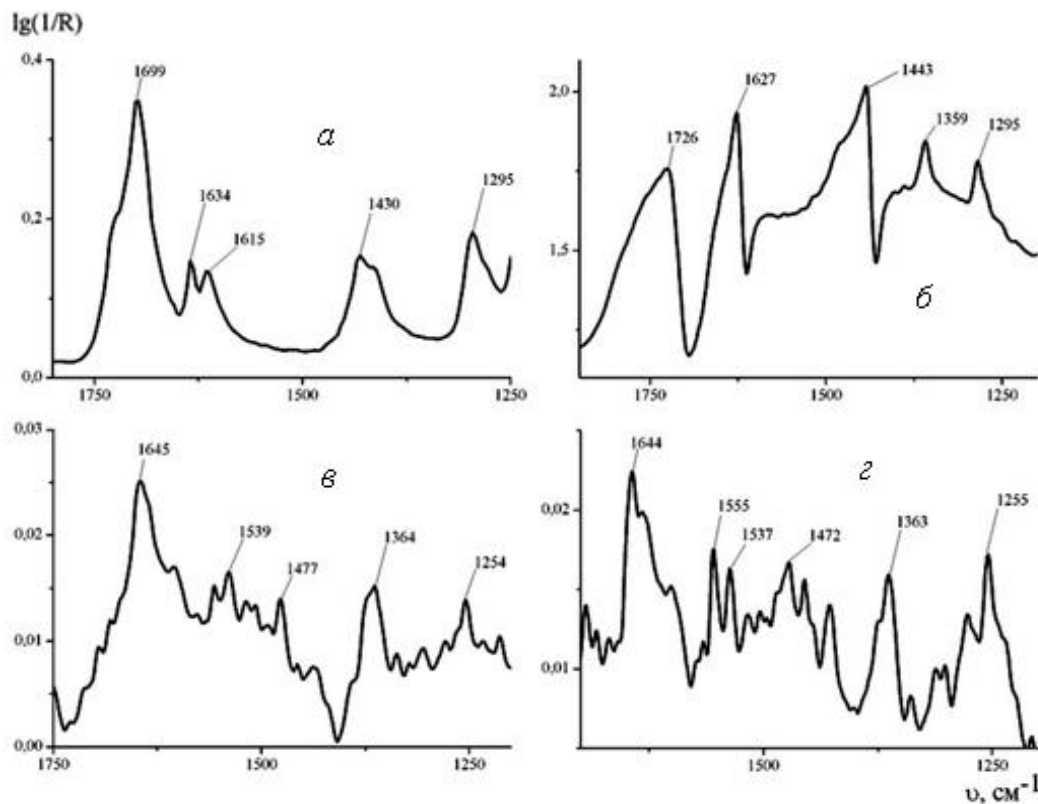


Рис. 4. ІЧ-спектри АК (а), АА (б) та катодних мідних осадів, отриманих з базового розчину з додаванням 0.2 моль/л АК (в) чи 0.2 моль/л АА (г).

плексів зі збільшеною кількістю лігандів привело лише до збільшення кількості однотипних ліній з близькою інтенсивністю, тому для спрощення процедури інтерпретації спектрів такі моделі не використовувались.

В експериментальному спектрі АК (рис. 4, спектр 1) присутні характеристичні лінії, які ми за результатами квантово-хімічного моделювання відповідних ІЧ-спектрів та спираючись на літературні дані [10] відносимо до наступних коливань зв'язків: 1699 cm^{-1} — коливання групи $-(\text{OH})=\text{O}$, що приймає участь у водневому зв'язку; $1634, 1615\text{ cm}^{-1}$ — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку, розщеплений (19 cm^{-1}) внаслідок резонансу Фермі валентного та першого обертона деформаційних коливань; 1430 cm^{-1} — коливання OH -групи, що приймає участь у водневому зв'язку; 1295 cm^{-1} — деформаційні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Для спектру катодного осаду, отриманого з базового розчину з додаванням 0.2 M АК (рис. 4, спектр 3), можливе наступне віднесення ліній: 1645 cm^{-1} — антисиметричні валентні коливання групи $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{O}$; 1539 cm^{-1} — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку, що також розщеплений на 17 cm^{-1} ; $1472, 1363, 1255\text{ cm}^{-1}$ — різноманітні комбінації площинних деформаційних симетричних та антисиметричних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Оскільки у спектрі відсутні піки, що могли б відноситись до валентних коливань вільних груп $-\text{OH}$, ми вважаємо, що до складу катодного осаду включається саме комплекс з аніонною формою АК. Крім того, не був ідентифікований пік, що відповідає симетричним коливанням карбоксильної групи. Це підтверджує, що координація в комплексі відбувається не за даною групою. В той же час пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку досить сильно (на 100 cm^{-1}) зміщується в бік більш низьких частот, що свідчить про послаблення зв'язку. За результатами квантово-хімічного моделювання, при утворенні π -комплексу Cu^+ з аніоном АК полоса коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку також зміщується на 119 cm^{-1} у бік більш низьких частот, що підтверджує віднесення частот. Таким чином, отримані результати дозволяють прийти до висновку, що в катодний осад включаються саме нейтральний π -комплекс $\text{Cu}(\text{I})$ з аніонною формою АК.

Аналогічна картина спостерігається при аналізі спектрів АА та катодного осаду, отри-

маного з базового розчину з додаванням 0.2 M АА. Лінії в спектрі АА (рис. 4, спектр 2) ми відносимо до наступних коливань зв'язків: 1726 cm^{-1} — коливання групи $-\text{C}=\text{O}$; 1627 cm^{-1} — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку (резонанс Фермі, у даному випадку чітко проявляється на кутових коливаннях зв'язку при $820\text{--}844\text{ cm}^{-1}$); 1443 cm^{-1} — деформаційні коливання зв'язку $\text{N}-\text{H}$; $1359, 1295\text{ cm}^{-1}$ — різноманітні деформаційні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

У спектрі катодного осаду (рис. 4, спектр 4): 1643 cm^{-1} — пік коливань подвійного зв'язку у групі $-\text{C}=\text{O}$; 1555 та 1537 cm^{-1} — роздвоєний пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ зв'язку; 1428 cm^{-1} — площинні деформаційні коливання зв'язку $\text{N}-\text{H}$; $1472, 1363, 1255\text{ cm}^{-1}$ — різноманітні комбінації площинних деформаційних симетричних та антисиметричних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

У даному випадку пік коливань подвійного резонуючого $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку також зміщується на 72 cm^{-1} у бік більш низьких частот, що свідчить про послаблення зв'язку. Це узгоджується з результатами квантово-хімічного моделювання: при утворенні π -комплексу Cu^+ з аніоном АА полоса коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку зміщується на 92 cm^{-1} у бік більшої довжини хвиль. Незважаючи на те, що утворення аніонної форми АА менш імовірно, в даному випадку в катодний осад також включається нейтральний π -комплекс $\text{Cu}(\text{I})$ з аніонною формою АА.

В обох випадках у спектрах осадів міді, електроосаджених з розчинів, що містять досліджувані добавки, чітко проявляються коливання самого $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку та пов'язаних з ним атомів гідрогену, причому максимумами відповідних піків фрагменту ІЧ-спектру (рис. 4, спектр 3, 4) практично співпадають, що підтверджує координацію катіону Cu^+ за тим фрагментом молекули ліганду, яка є спільною для обох структур.

Для виявлення характеру впливу добавок на мікроструктуру та морфологію осадів нами були проведені рентгенофазові та мікроскопічні дослідження мідних покриттів, отриманих з розчинів у гальваностатичних умовах. Загальний вигляд рентгенограм осадів (рис. 5) свідчить про те, що введення добавки у розчин призводить до зменшення та розширення інтерференційних максимумів, які відповідають металічній міді. Максимумів, що відповідали б появі нової фази, не спостерігається. За результатами аналізу рентге-

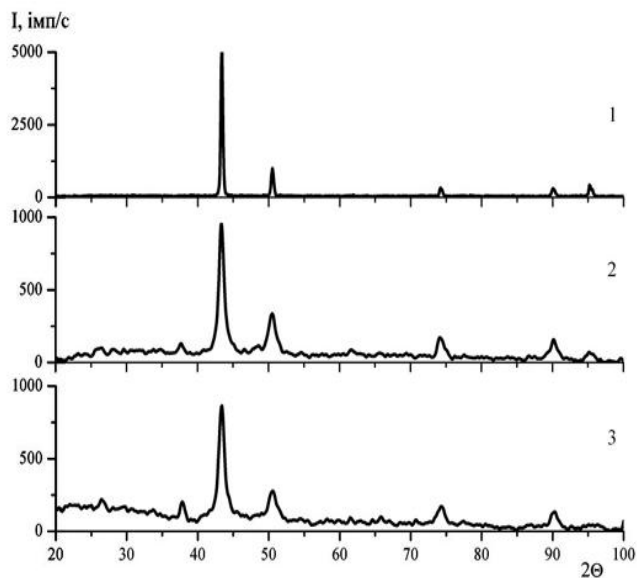


Рис. 5. Рентгенограми катодного осаду міді, отриманого при катодній густині струму 2 мА/см^2 у базовому розчині (1) та у базовому розчині з додаванням 0.2 моль/л АК (2) чи 0.2 моль/л АА (3).

Результати рентгенофазових досліджень катодних осадів, отриманих за густини струму $i_k = 2 \text{ мА/см}^2$ у розчинах з різним вмістом добавок

Розчин	$L, \text{ \AA}$	$M \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$
Базовий (1)	1830	2.25	2.69
(1) + 0.05 M АК	868	8.66	12.0
(1) + 0.10 M АК	818	8.08	13.5
(1) + 0.20 M АК	602	6.68	24.9
(1) + 0.05 M АА	934	7.67	10.6
(1) + 0.10 M АА	679	9.50	20.0
(1) + 0.20 M АА	462	15.3	43.2

П р и м і т к и. L — розмір кристаліту; M — мікронапруги; D — питома кількість дислокацій.

нограм осадів (таблиця) розширення інтерференційних максимумів викликано збільшенням мікронапруг та питомої кількості дислокацій, тобто збільшенням кількості дефектів та деформацій кристалічної ґратки міді. Такий ефект підсилюється зі збільшенням концентрації добавки. Все це свідчить про вбудовування стійких комплексів Cu(I) у кристалічну структуру міді без утворення ними окремої фази. Збільшення

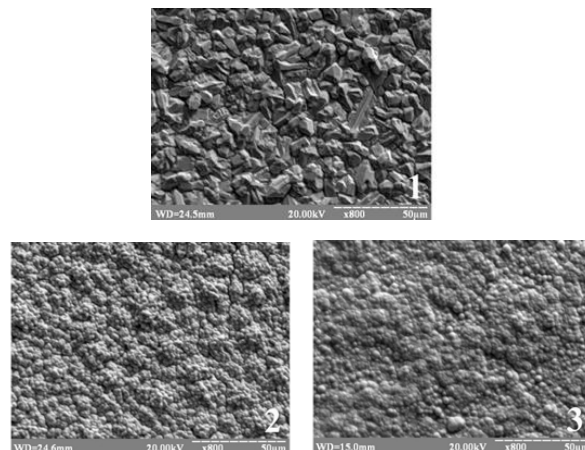


Рис. 6. СЕМ катодного осаду, отриманого при катодній густині струму 4 мА/см^2 у базовому розчині (1) та у базовому розчині з додаванням 0.2 моль/л АК (2) чи 0.2 моль/л АА (3).

кількості дефектів у катодному осаді призводить до закономірного і різкого зниження такого макропоказника, як якість зчеплення покриття з основою, що і спостерігалось для всіх отриманих осадів.

Результати мікроскопічних досліджень наведено на рис. 6. Як видно з фотографій, введення у розчин АК чи АА сприяє зміні структури покриття. Отримане з базового розчину покриття складалось з чітко окреслених кристалів міді різноманітної форми з розмірами не менш, ніж 5 мкм (рис. 6, фото 1). Покриття, отримане з розчину, що містив АК (фото 2), складалось із сферичних частинок розміром від 0.3 до 1.1 мкм , які формували гроноподібні структури різної форми і розмірів. Спостерігається також суттєве зростання числа мікротріщин, поява яких пояснюється значним зростанням мікронапруг та кількості дислокацій. Аналогічна структура осаду спостерігається і у разі застосування добавки АА з тією різницею, що покриття є більш суцільним, а розмір сферичних частинок змінюється від 0.4 до 3.5 мкм (рис. 6, фото 3).

ВИСНОВКИ. Відомо, що при електроосадженні металів у присутності органічних та неорганічних лігандів у катодне покриття включаються елементарні продукти розпаду добавок у вигляді оксидів [7], сульфідів [11, 12], карбідів [13] та ін. У нашому випадку за рахунок специфічної $d\pi$ - $\pi\pi$ -взаємодії вінільного фрагмента добавки АК чи АА з іонами Cu(I) утво-

рюється стійкий π -комплекс $[\text{CuL}]$, який не розпадається і хімічно не змінюється у ході перебігу катодного процесу та вбудовується в структуру кристалів міді під час їх росту. Враховуючи здатність π -комплексів Cu(I) ініціювати полімеризацію олефінових сполук [14], можна зробити припущення, що у розчинах з кількістю добавки, яка співмірна з концентрацією купрум(II) сульфату, адсорбція молекул добавки у місцях включення π -комплексів приводить до їх захвату з наступною полімеризацією та відповідним блокуванням місця росту. З нашої точки зору, така електрохімічна система представляється перспективною при вирішенні проблеми стабілізації нанорозмірних елементів кристалічної структури міді з одночасним зменшенням їх адгезійної здатності, що є необхідною умовою при формуванні ультрамікродисперсного порошку.

РЕЗЮМЕ. С использованием анодной хроноамперометрии и химических методов анализа показано, что покрытия, электроосажденные из серноокислых растворов в присутствии акриловой кислоты или акриламида, состоят из двух компонентов: металлической меди и комплексных соединений ионов Cu^+ с органическими лигандами. Структура и количество таких комплексных соединений зависит от плотности тока электроосаждения, а также от соотношения концентраций добавки и катионов Cu^{2+} . С помощью ИК-спектроскопии доказано, что химическое соединение в осадке — это π -комплекс Cu^+ с анионной формой добавки. По результатам рентгенофазового анализа неорганический компонент осадка встраивается в кристаллическую структуру меди без образования отдельной фазы.

SUMMARY. It has been shown using anodic chronoamperometry and chemical methods that electroplates precipitated from sulphate solutions with acrylic acid or acrylamide consist of copper and complexes of Cu^+ with organic ligands. Structure and content of complexes depends on electrodeposition current density and also con-

centrations relation of additive and Cu^{2+} -cations. By means of infrared spectroscopy it has been proved that chemical compound in the deposit is a π -complex of Cu^+ and the ligand in anion form. Based on the results of X-ray diffraction analysis it can be concluded that inorganic component of the deposit incorporates into a crystal lattice of copper without formation of individual phase.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трофименко В.В., Лошкарев Ю.М., Житник В.П. и др. // Сб. Разработка и применение антикоррозионных металлических покрытий. -Днепропетровск, 1981. -С. 70—71.
2. Варгальок В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А., Хорошавкина Н.В. // Электрохимия. -1986. -22, № 9. -С. 1229—1231.
3. Варгальок В.Ф., Полонський В.А., Стець Н.В., Орленко О.С. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. -2011. -19. -Вип. 17. -С. 74—78.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
5. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. -1994. -98, № 45. -Р. 11623—11627.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994.
7. Survila A., Surviliene A., Kanapeckaitė S. et al. // J. Electroanal. Chem. -2005. -582, № 1—2. -Р. 221—229.
8. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 3. -С. 786—790.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Пер. с англ. -Ч. 3. -М.: Мир, 1969. -С. 311—317.
10. Перч Э., Бюльманн Ю., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. -М.: Мир; БИНОМ Лаборатория знаний, 2006.
11. Кузнецова Л.А., Коварский Н.Я. // Электрохимия. -1981. -17, № 11. -С. 1712—1716.
12. Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И. // Вопросы химии и хим. технологии. -2008. -№ 4. -С. 156—159.
13. Выходцева Л.Н., Едигарян А.А., Лубнин Е.Н. и др. // Электрохимия. -2004. -40, № 4. -С. 435—442.
14. Варгальок В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А. // Тез. докл. IV Международ. симп. по гомогенному катализу. -Ленинград, 1984. -С. 169.

УДК 547.298.4

Ю.Г.Шермолевич, Н.В.Пикун

АМИДЫ ПОЛИФТОРАЛКАНТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Обобщены и систематизированы литературные и собственные данные авторов о химии амидов полифторалкантиокарбонновых кислот. Наряду с рассмотрением новых методов синтеза этих соединений основное внимание в обзоре уделено возможностям использования фторсодержащих тиаминов в органическом синтезе как “строительных блоков” для получения органических молекул более сложного строения.

Амиды тиокарбонных кислот интенсивно изучаются в последние десятилетия как реагенты органического синтеза [1—3]. Они являются перспективными билдинг-блоками для получения большого числа ациклических и гетероциклических соединений [4—8].

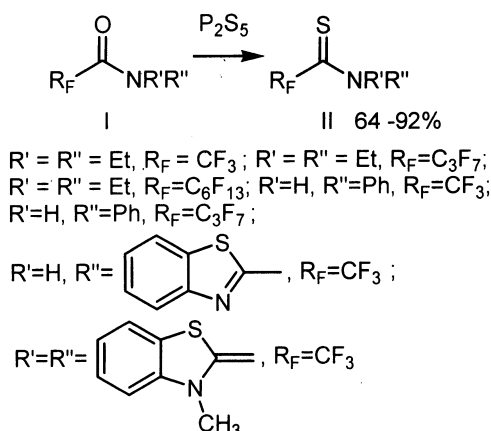
Среди разнообразных алифатических, ароматических и гетероциклических тиаминов наименее изучены фторсодержащие производные. Только в последнее время в литературе появилось значительное количество публикаций о методах синтеза полифторалкантиоамидов с разными заместителями у атома азота и полифторалкильными заместителями разной длины. Наличие тиокарбонильной группы, полифторалкильного заместителя и аминофункции определяет разнообразие превращений этого класса соединений. Известно, например, что продукты этих превращений проявляют широкий спектр биологической активности [9—13].

Цель настоящего обзора — обобщение литературных данных о методах получения, химических свойствах и синтетическом применении амидов полифторалкантиокарбонных кислот.

1. Методы синтеза амидов полифторалкантиокарбонных кислот

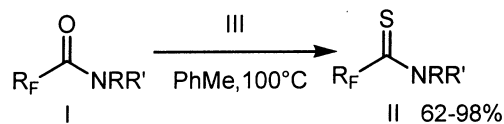
1.1. Синтез полифторалкантиоамидов путем тионирования соответствующих амидов. Одним из основных методов синтеза амидов полифторалкантиокарбонных кислот является тионирование соответствующих амидов с помощью сульфида фосфора (V). Так, при нагревании *N*-замещенных амидов перфторалканкарбонных кислот (I) с сульфидом фосфора (V) в

полярных растворителях (пиридин, диоксан) получают соответствующие тиамины (II) с хорошими выходами. Очистку перфторалкилтиоамидов проводят, как правило, хроматографированием [14, 15].

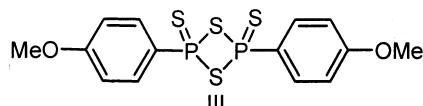


В последнее время для тионирования перфторалканамидов используют комбинацию таких реагентов как P_4S_{10} и гексаметилдисилоксан, одним из преимуществ которой является отсутствие сложноотделяемых побочных продуктов, для удаления которых необходимо применять хроматографию [16].

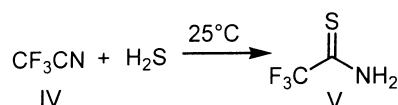
Амиды (I) превращаются в тиамины (II) под действием реагента Лоуссона (1.2 экв.) (III) при нагревании в толуоле в течение 12 ч при 100 °C [17]:



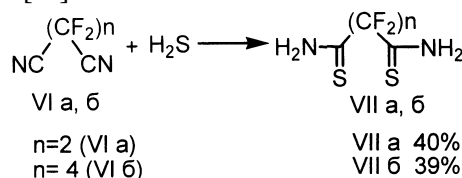
$R_F = CF_3$, $R = R' = Ph$; $R_F = CF_3$, $R = 1-Naph$, $R' = CH_2Ph$;
 $R_F = CF_3$, $R = 4-NC-C_6H_4$, $R' = CH_2Ph$;
 $R_F = CF_3$, $R = 4-Cl-C_6H_4$, $R' = CH_2Ph$;
 $R_F = CF_3$, $R = 4-MeO-C_6H_4$, $R' = CH_2Ph$; $R_F = n-C_3F_7$, $R = R' = Ph$;
 $R_F = n-C_3F_7$, $R = 4-Cl-C_6H_4$, $R' = CH_2Ph$; $R_F = n-C_8F_{17}$, $R = R' = Ph$;



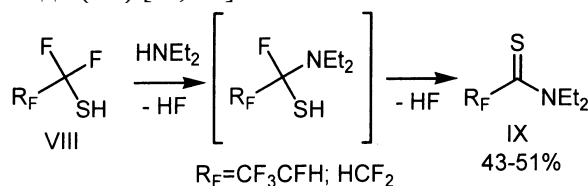
1.2. Синтез амидов полифторалкантиокарбоновых кислот из нитрилов. При взаимодействии трифторацетонитрила (IV) с сероводородом образуется трифтортиоацетамид (V) [18]:



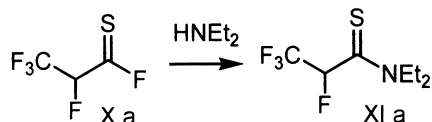
Перфторсукциниоамиды (VII а) и перфторадипотиоамиды (VII б) также получают в результате реакции нитрилов (VI а,б) с сероводородом [19]:



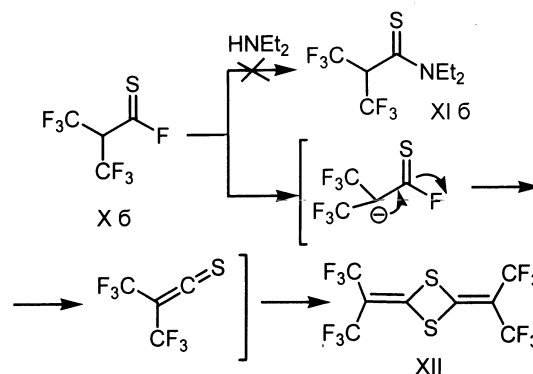
1.3. Синтезы полифторалкантиоамидов на основе тиолов. Действие диэтиламина на β-моногидроперфторалкилмеркаптан (VIII) приводит к замещению атома фтора у α-углеродного атома амином, с последующим отщеплением фтористого водорода и образованием тиоамида (IX) [20, 21]:



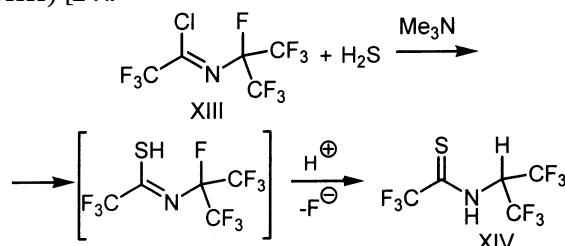
1.4. Синтезы на основе фторангидридов тиокарбоновых кислот. При взаимодействии фторангидрида (X а) с диэтиламином образуется соответствующий тиоамид α-гидротетрафторпропионовой кислоты (XI а) [22, 23]:



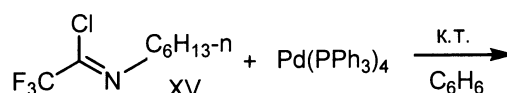
В отличие от X а, в случае фторангидрида X б ожидаемый тиоамид XI б не образуется, из реакционной смеси был выделен только димер бис(трифторметил)тиокетена (XII). Причиной такого различия в поведении фторангидридов X а и X б является повышенная СН-кислотность соединения X б, приводящая к его депротонированию под действием амина. Превращение образующегося sp^3 -гибридного аниона приводит к образованию димера (XII):

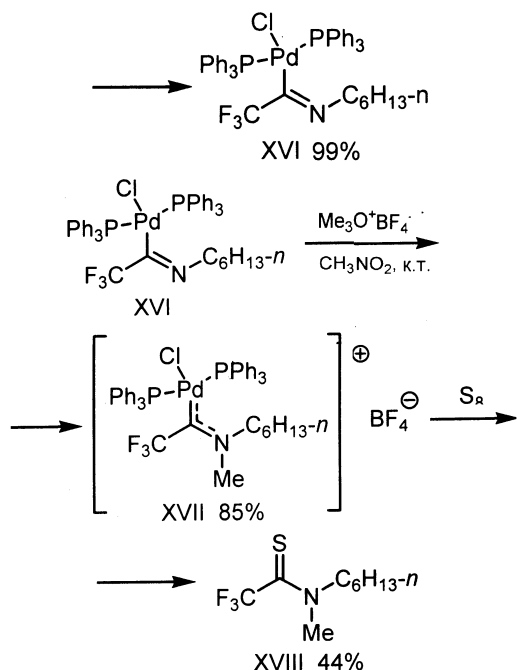


1.5. Синтезы полифторалкантиоамидов из имидоилхлоридов и α,α-дигалогенаминов. Тиоамид (XIV) был получен при взаимодействии сероводорода с F-N-изопропилацетимидоилхлоридом (XIII) [24]:

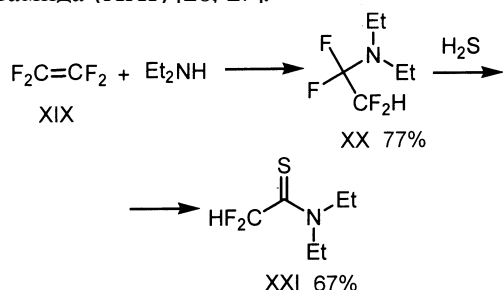


Окислительное присоединение трифторацетимидоилхлорида (XV) к $Pd(PPh_3)_4$ приводит к образованию комплекса XVI. В результате электрофильного метилирования атома нитрогена комплекса XVI при обработке его триметилхлоридом $Me_3O^+BF_4^-$ (реагент Мейервейна) получают комплекс XVII. При взаимодействии последнего с избытком элементарной серы S_8 выделяют N-метил-N-гексилтиоамид (XVIII) [25]:

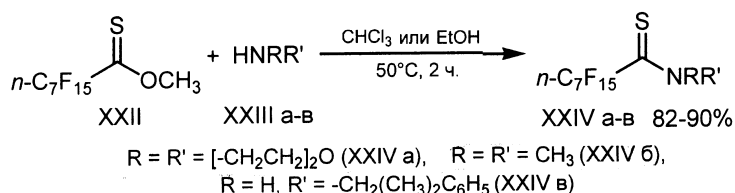




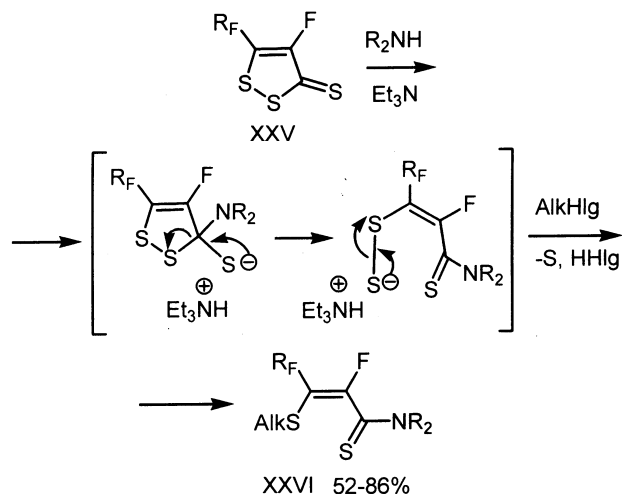
Тетрафторэтилдиэтиламин (XX), который получен при взаимодействии тетрафторэтилена (XIX) с диэтиламином, реагирует с сероводородом с образованием *N,N*-диэтил- α,α -дифтортиоацетамида (XXI) [26, 27]:



1.6. Синтез полифторалкантиоамидов из эфиров и дитиоэфиров полифторалкантиокарбоновых кислот. Реакция метилперфторгептантионата (XXII) с вторичными или первичными алкиламинами (морфолин (XXIII а), диметиламин (XXIII б) и (+)-1-фенилэтиламин ((+)-XXIII в)) приводит к образованию тиоамидов (XXIV а), (XXIV б), ((+)-XXIV в) соответственно [28]:

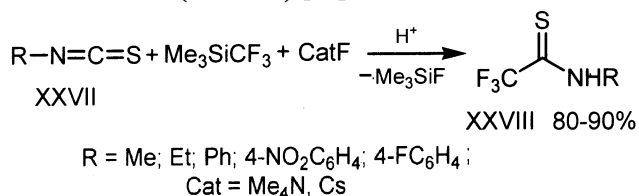


В работе [29] было показано, что реакция 4-фтор-5-полифторалкил-1,2-дитиол-3-тионов (XXV) с вторичными алифатическими аминами происходит с раскрытием гетероцикла. Затем в результате алкилирования промежуточного продукта алкилгалогенидами образуются β -алкилтио- α,β -ненасыщенные тиоамиды (XXVI):



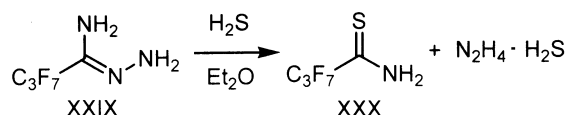
$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{Alk} = \text{CH}_3$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{Alk} = \text{CH}_3$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$;
 $\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_2$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br-}\eta$;
 $\eta\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br-}\eta$

1.7. Получение перфторалкантиоамидов из изотиоцианатов. Изотиоцианаты (XXVII) реагируют с триметил(трифторметил)сианом в присутствии фторид-ионов (тетраметиламмонийфторид, фторид цезия) с образованием трифтортиоацетамидов (XXVIII) [30]:



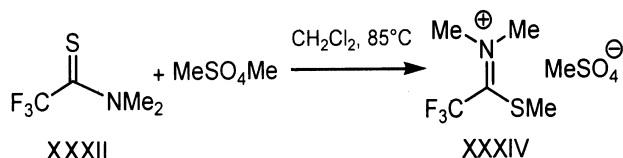
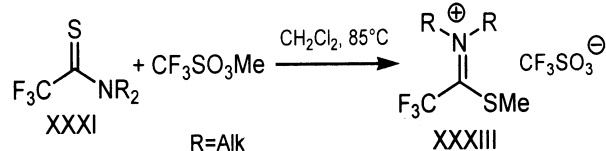
1.8. Синтезы на основе перфторалкилгидразинов. Фторированные тиоамиды получают также из перфторалкилгидразинов. Так, при взаимодействии гептафтортиобутиргидразида (XXIX) с серо-

водородом выделяют соответствующий перфтортиобутирамид (XXX) [31]:

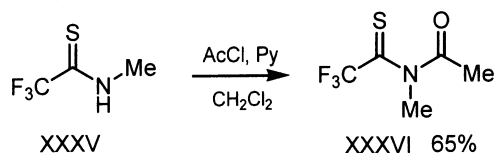


2. Химические свойства полифторалкантиоамидов

2.1. Реакции полифторалкантиоамидов с электрофильными реагентами. При действии на молекулу перфторалкантиоамида электрофильного реагента последний может атаковать тиоамид как по атому серы, так и по атому азота. Viehe и сотрудниками было показано, что при взаимодействии тиоамида (XXXI) с метилтрифлатом или *N,N*-диметил-2,2,2-трифтортиоацетамида (XXXII) с диметилсульфатом происходит алкилирование по атому серы, с образованием соответствующих солей (XXXIII и XXXIV) [32, 33]:

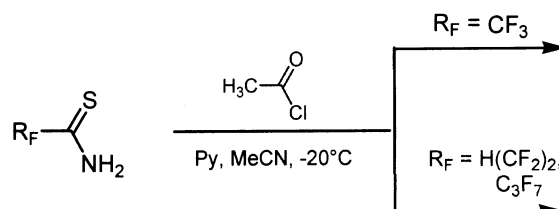


При взаимодействии *N*-монозамещенного трифтортиоацетамида (XXXV) с ацетилхлоридом ацилирование протекает по атому азота, с образованием тиоамида XXXVI [32]:



В работе [34] было показано, что в отличие от *N*-монозамещенных тиоамидов реакция трифтортиоацетамида (XXXVII а) с ацетилхлоридом в ацетонитриле при -20°C в присутствии пиридина приводит к получению 1,3-дитиэтана (XXXIX) в виде смеси двух стереоизомеров. Очевидно, что к образованию 1,3-дитиэтана приво-

дит димеризация *NH*-ацетилтиоамида (XXXVIII а), который формируется в ходе реакции:

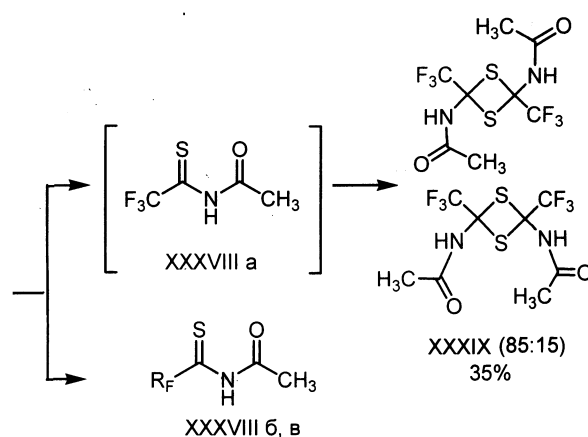


XXXVII а-в

$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$ (XXXVII а),

$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$ (XXXVII б),

$\text{R}_\text{F} = \text{C}_3\text{F}_7$ (XXXVII в)

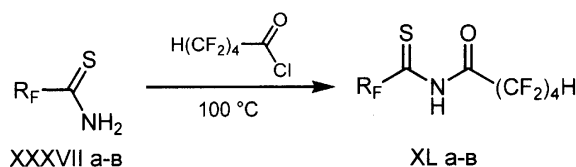


$\text{R}_\text{F} = \text{H}(\text{CF}_2)_2$ (XXXVIII б) 70%,

$\text{R}_\text{F} = \text{C}_3\text{F}_7$ (XXXVIII в) 65%

В отличие от соединения XXXVII а тиоамиды XXXVII б,в реагируют с ацетилхлоридом с образованием *NH*-ацильных производных (XXXVIII б,в) с хорошими выходами. Дальнейшая димеризация соединений XXXVIII б,в, как в случае тиоамида XXXVII а, не происходит, что объясняют влиянием пространственных затруднений, вызванных наличием более длинного полифторалкильного заместителя в XXXVIII б,в.

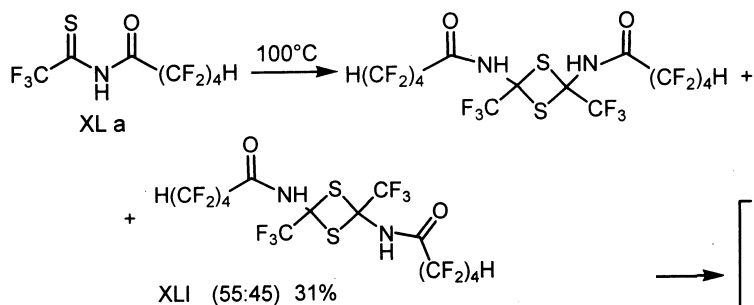
При обработке тиоамидов XXXVII а-в 5-гидроперфторпентаноилхлоридом образуются *NH*-ацилированные продукты (XL а-в) с высокими выходами:



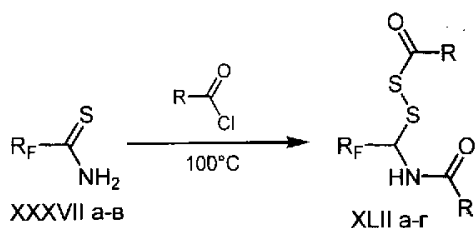
$R_F = CF_3$ (XXXVII a),
 $R_F = H(CF_2)_2$ (XXXVII б),
 $R_F = C_3F_7$ (XXXVII в)

$R_F = CF_3$ (XL a) 84%,
 $R_F = H(CF_2)_2$ (XL б) 94%,
 $R_F = C_3F_7$ (XL в) 95%

Трифторметильные производные *NH*-ацилтиоамидов XL а димеризуются при нагревании до 100 °С с образованием смеси стереоизомерных дитиэтанов (XLI):



При нагревании незамещенного тиоамида XXXVII а–в с алифатическим или ароматическим хлорангидридом были получены новые соединения — диацелированные производные α -аминодисульфидов (XLII а–г) [34]:

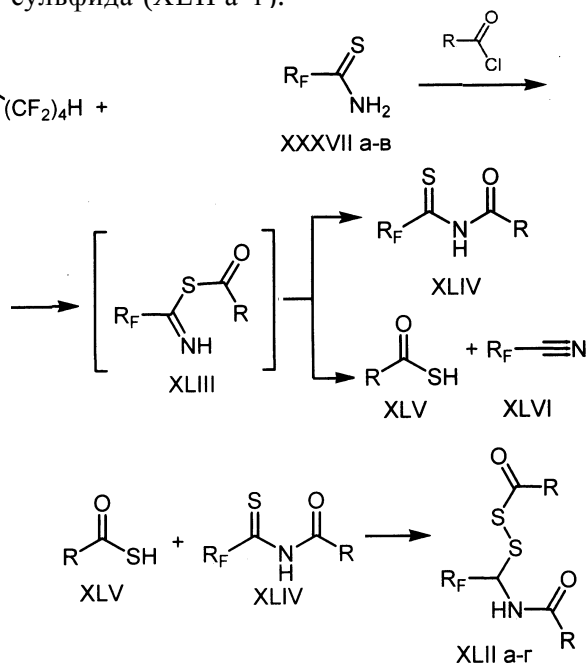


$R_F = CF_3$ (XXXVII а),
 $R_F = H(CF_2)_2$ (XXXVII б),
 $R_F = C_3F_7$ (XXXVII в)

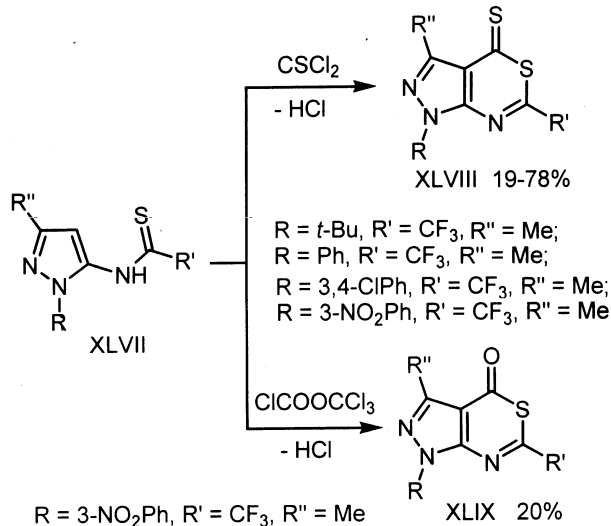
$R_F = CF_3$, R = Ph (XLII а) 50%,
 $R_F = H(CF_2)_2$, R = Ph (XLII б) 34%,
 $R_F = C_3F_7$, R = Ph (XLII в) 77%,
 $R_F = C_3F_7$, R = *c*-Pr (XLII г) 30%

Предложена следующая схема образования дисульфидов XLII а–г [34]. На первой стадии образуется *S*-ацилированный продукт (XLIII), который может претерпевать превращение по двум направлениям. Соединение XLIII может перегруппировываться в *NH*-ацилированный тиоамид (XLIV). Следует отметить, что образование *S*-ацилированных производных и их превращение в *NH*-ацилированные соединения в реакциях нефторированных тиоамидов с ацетилхлоридом ранее показаны в работе [35]. Второе направление включает в себя элиминирование нитрила (XLVI) и образование тиокарбоновой кислоты (XLV). Такое направление было предло-

жено Goerdeler и сотрудниками для реакции бензамида с хлорангидридами ароматических кислот [36]. В результате тиофильного присоединения тиокарбоновой кислоты XLV к *NH*-ацилированному продукту XLIV образуются диацелированные производные α -аминодисульфида (XLII а–г):

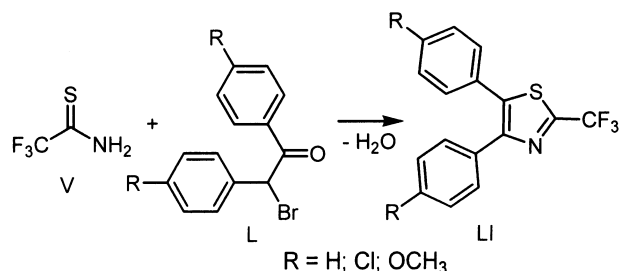


Кипячение эквимольных количеств соединения XLVII с тиофосгеном или трихлорметилхлорформатом приводит к образованию 6-трифторметилпиразоло[3,4-*d*][1,3]тиазин-4-тионов (XLVIII) и -онов (XLIX) соответственно:



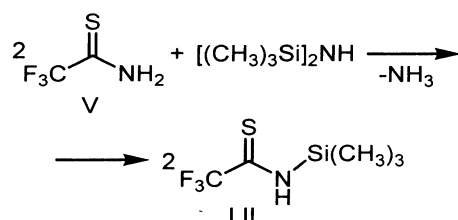
Известно, что соединения XLVIII и XLIX проявляют антифунгицидную активность [9].

Тиазолы (LI) могут быть получены в результате взаимодействия трифтортиоацетамида V с соединениями L соответственно [10]:

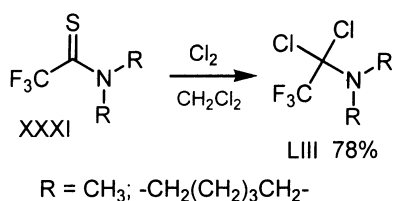


Полученные тиазолы LI проявляют активность против коллаген-индуцированной агрегации тромбоцитов.

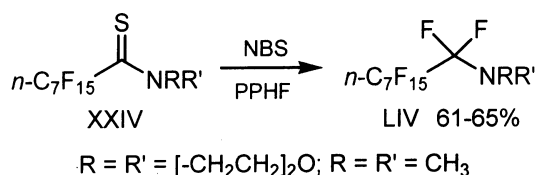
При обработке первичных тиоамидов V гексаметилдисилазаном получают соответствующие N-(триметилсилил)тиоамиды (LII) [38]:



Хлорирование тиоамидов XXXI приводит к образованию соответствующих 1,1-дихлор-2,2,2-трифторэтиламинов (LIII) с хорошими выходами [32, 37]:



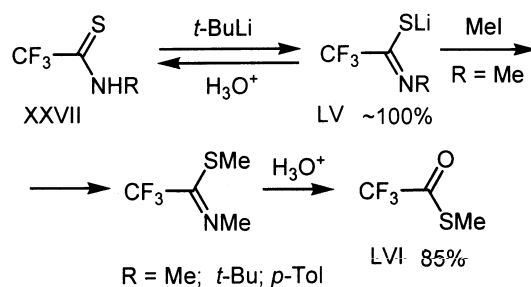
При обработке соединения XXIV N-бромсукцинимидом (NBS) в пиридиний поли(гидрогенфториде) (PPHF) образуются продукты *гем*-дифторирования — производные N-перфторалкиламина (LIV) [28]:



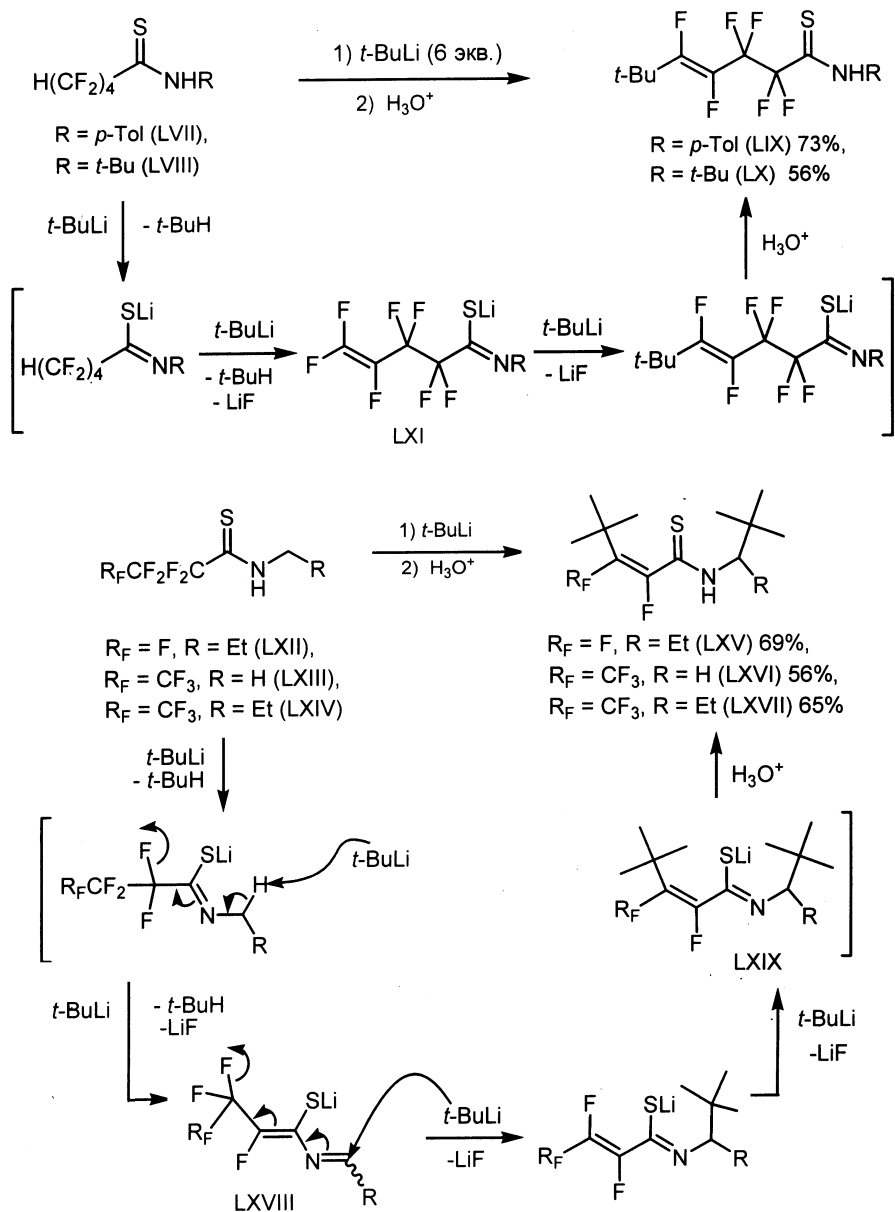
2.2. Реакции полифторалкантиоамидов с нуклеофильными реагентами.

2.2.1.а. Реакции с C-нуклеофилами. Наличие атомов фтора значительно влияет на реакционную способность амидов полифторалкантиокарбоновых кислот, делая возможным протекание как карбофильной, так и тиофильной атаки при реакции этих тиоамидов с нуклеофильными реагентами. В то время как металлоорганические соединения реагируют с нефторированными тиоамидами исключительно по атому углерода тиокарбонильной группы [39, 40, 41], аллилмагниевые реагенты взаимодействуют с N,N-диалкилперфторалкантиоамидами по атому углерода, а алкиллитиевые реагенты — по атому серы с образованием перфторкетен-N,S-ацеталей [42].

2.2.1.б. Реакция трифтортиоацетамидов с алкиллитиевыми реагентами. Обработкой N-алкил (или арил) трифтортиоацетамида XXVII избытком *трет*-бутиллития получают соответствующую литиевую соль (LV). Исходный тиоамид LIV может быть выделен с количественными выходами после обработки реакционной смеси концентрированной соляной кислотой. В результате метилирования соли LV с последующим кислым гидролизом промежуточного имидата образуется S-метил трифторэтантионат (LVI) [41]:



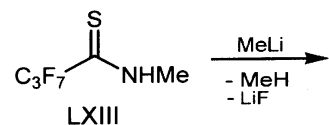
2.2.1.в. Реакция N-n-толил и N-трет-бутил тиоамидов (LVII, LVIII) с *трет*-бутиллитием. В отличие от трифтортиоацетамидов обработка избытком *трет*-бутиллития N-n-толил- и N-трет-бутил тиоамидов (LVII, LVIII) с более длинным перфторалкильным заместителем приводит к образованию α,β-ненасыщенных производных (LIX, LX) [41]. Депротонирование аминогруппы и последующее дегидрофторирование дают ненасыщенную соль (LXI), которая подвергается замещению винильного атома фтора *трет*-бутиль-



амида LXII с *трет*-бутиллитием приводит к образованию α,β -ненасыщенного тиоамида (LXV) с хорошим выходом. Образование соединения LXV является результатом последовательности превращений первоначально образующейся литиевой соли, 1,4-дегидрофторирования которой приводит к 1,3-азадиену (LXVIII). Присоединение *трет*-бутиллития, сопровождаемое элиминированием фторид-иона и последующее замещение винильного атома фтора *трет*-бутильной группой приводит к литиевой соли (LXIX), которая превращается в соединение LXV при гидролизе.

Образование аналогичных ненасыщенных соединений LXVI, LXV происходит при обработке тиоамидов LXIII, LXIV избытком *трет*-бутиллития.

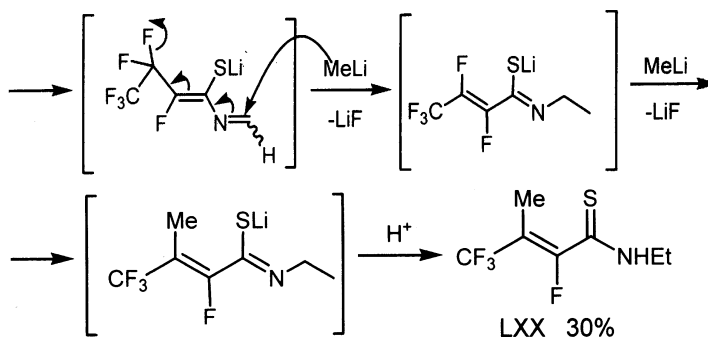
Тиоамид LXIII реагирует аналогичным образом с более нуклеофильным метиллитием с образованием тиоамида LXX, который был выделен из сложной смеси продуктов с 30 %-м выходом:



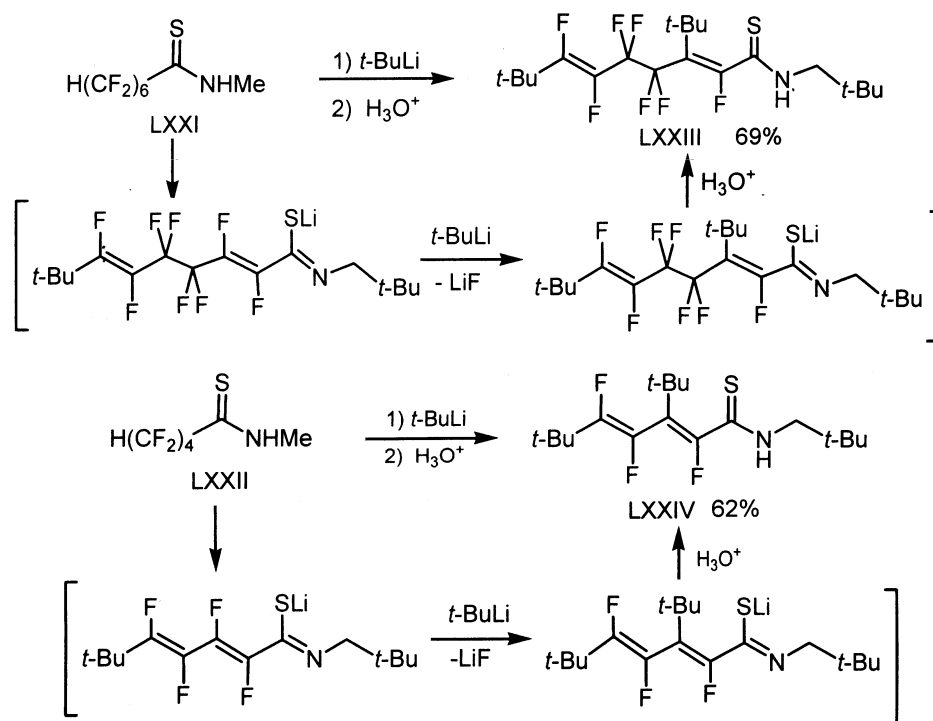
ной группой. Кислый гидролиз дает продукты LIX и LX.

2.2.1.2. Реакция пентафторэтил- и гептафторпропилтиоамидов (LXII–LXIII) с алкиллитиевыми реагентами. Реакции *трет*-бутиллития с пентафторэтил- и гептафторпропил *N*-этил и *N*-пропил тиоамидами протекают более сложным образом из-за наличия α -протона в *N*-алкильном заместителе.

Реакция *N*-пропилпентафторпропантио-

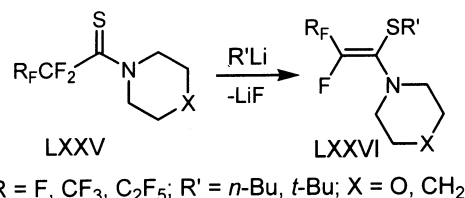


2.2.1.д. Реакция *N*-метилтиоамидов (LXXV, LXXVI) с *tert*-бутиллитием. *N*-Метил- α -*H*-перфторгептан- и пентантиоамиды (LXXI, LXXII) реагируют с избытком *tert*-бутиллития (25 экв. для LXXI и 9 экв. для LXXII с образованием тиоамидов LXXIII, LXXIV [43]. Уменьшение количества *tert*-бутиллития (3 или 6 экв. для соединения LXXI) приводит к образованию сложной смеси продуктов реакции:



Таким образом, направление реакции различных *N*-монозамещенных полифторалкантиоамидов с *tert*-бутиллитием и метиллитием зависит от природы полифторалкильного и *N*-алкильного заместителей. В случае трифтортиоацетамидов реакция останавливается на стадии образования литиевой соли. С другой стороны, реакции *tert*-бутиллития или метиллития с *N*-алкилтиоамидами, содержащими протон в α -положении к аминогруппе и длинный полифторалкильный заместитель позволяют получать *N*-монозамещенные α,β -ненасыщенные фторсодержащие тиоамиды путем ряда последовательных превращений.

2.2.1.е. Реакция *N,N*-дизамещенных полифторалкантиоамидов с литийорганическими реагентами. В работе [42] было показано, что ре-



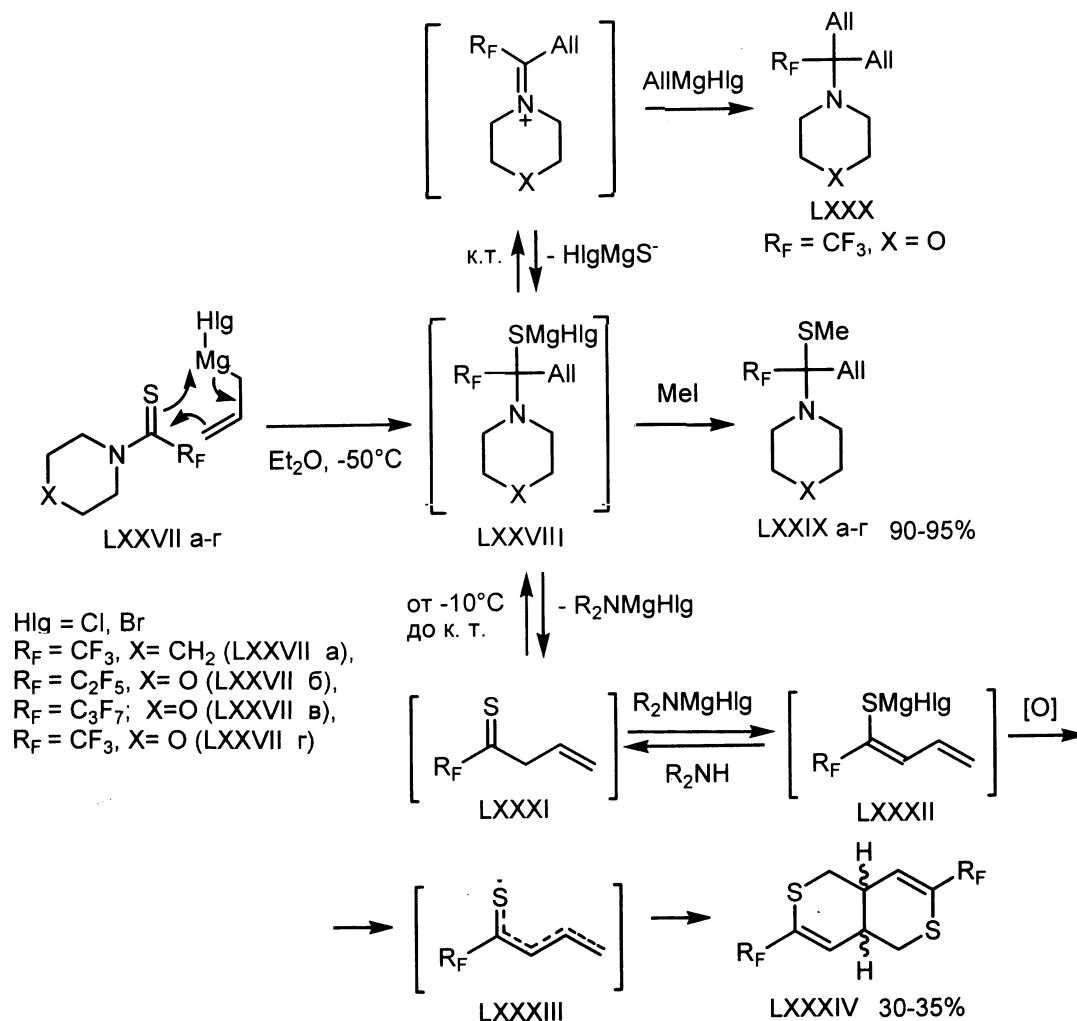
акции *N,N*-диалкиламидов перфторалкантиокарбоновых кислот (LXXV) с Li-органически-

ми соединениями приводят к образованию перфторкетен-*N,S*-ацеталей (LXXVI). Происходит это в результате тиофильной атаки карбаниона, что объясняется электронацепторным эффектом полифторалкильного заместителя, который увеличивает электрофильность серы.

2.2.1.ж. Реакция *N,N*-дизамещенных полифторалкантиоамидов с магнийорганическими реагентами. С насыщенными магнийорганическими реагентами перфторалкантиоамиды (LXXVII а-г) не реагируют, в то время как с аллилмагнигалоге-нидами реагируют по схе-

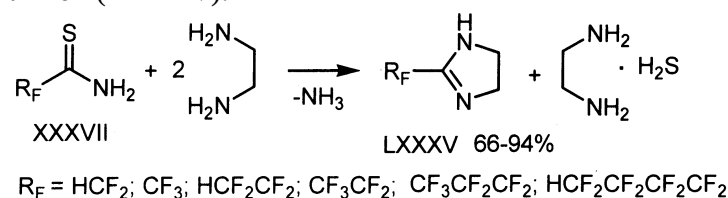
ме карбофильной реакции. В результате реакции тиоамидов LXXVII а-г с аллилмагнигалоге-нидами образуются аддукты (LXXVIII а-г), которые превращаются в соответствующие *N,S*-ацетали (LXXIX а-г) при действии на них метилиодида [42]. При обработке соединений LXXVIII а-г водой выделяют конденсированные бис(дигидродитиопираны) (LXXXIV а-г). Взаимодействие тиоамида LXXVII г с избытком аллилмагнигбромида (3 экв.) приводит к образованию аминов (LXXX).

Авторами работы [43] была предложена следующая схема образования соединения LXXX IV. В результате реакции тиоамида LXXVII с аллилмагнигалоге-нидом получают тиокетон (LXXXI), депротонирование которого приводит к диентоляту магния (LXXXII). Это соединение окисля-

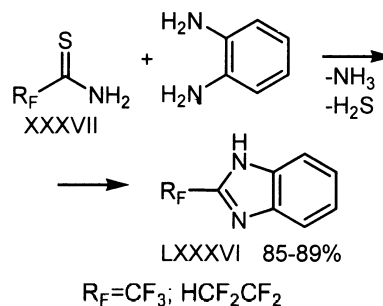


ется до диентильного радикала (LXXXIII). Последний димеризуется, образуя конденсированные бис(перфторалкил)-бис(дигидротиопираны) (LXXXIV) в виде смеси диастереомеров.

2.2.2. Реакции с N-нуклеофилами. В работе [11] был описан новый метод синтеза 2-(полифторалкил)имидазолинов и 2-(полифторалкил)бензимидазолов. Нагревание эквимольной смеси этилендиамина и тиамида XXXVII приводит к образованию 2-(полифторалкил)имидазолинов (LXXXV):

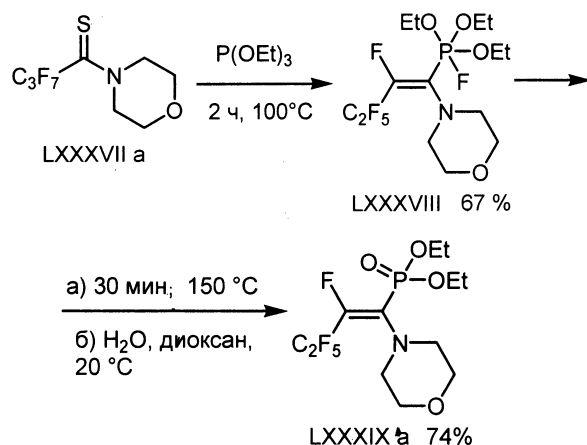


В отличие от этилендиамина реакция амидов полифторалкантиокарбоновых кислот с *o*-фенилендиамином требует гораздо более жестких условий. Образование 2-(полифторалкил)бензимидазолов (LXXXVI) протекает при многочасовом кипячении реагентов в толуоле. Такое отличие обусловлено, по-видимому, меньшей нук-

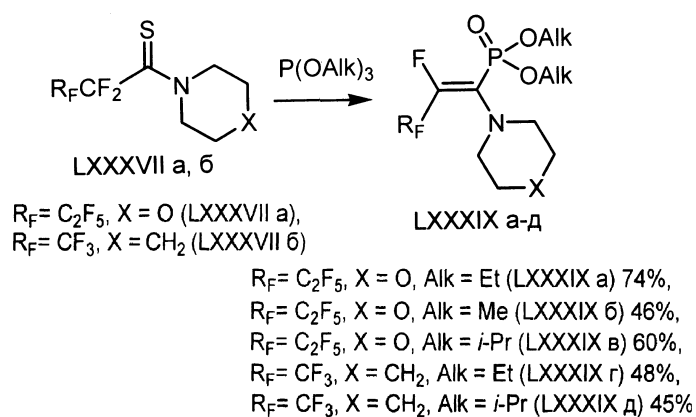


леофильностью ароматического диамина по сравнению с алифатическим:

2.2.3. Реакции полифторалкантиоамидов с Р-нуклеофилами. Фторсодержащий тиаомид (LXXXVII а) реагирует с триэтилфосфитом с образованием фторфосфорана (LXXXVIII), который был выделен из реакционной смеси в виде одного геометрического изомера с выходом 67 %. Фосфоран LXXXVIII нестабилен и полностью превращается в фосфонат LXXXIX а при хранении в течение нескольких дней при комнатной температуре, а также в результате термолитиза или гидролиза [44]:

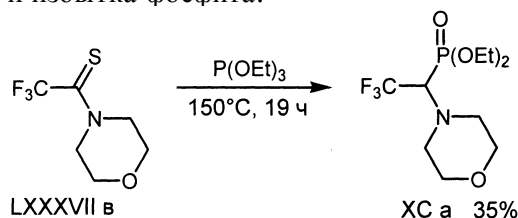


Фосфонат LXXXIX а–д был получен в результате обработки тиамида LXXXVII а,б 3 экв. триалкилфосфита при 150 °С в течение 5–11 ч, без выделения фосфорана:

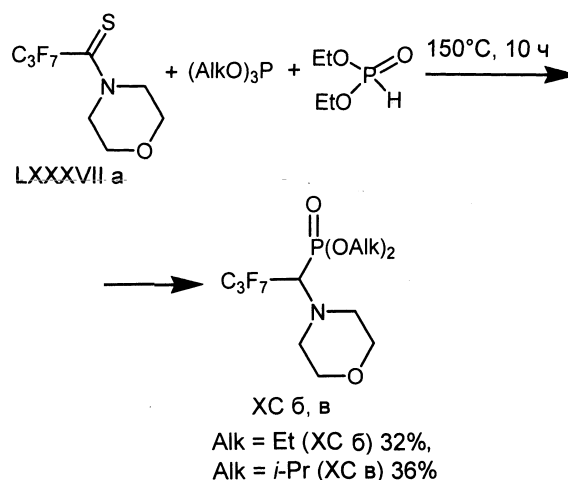


В отличие от тиамидов LXXXVII а,б реакция триэтилфосфита и трифторметильного производного LXXXVII в протекает путем элиминирования фторид-аниона с образованием

насыщенного фосфоната (ХС а); эта реакция требует более длительного нагревания (19 ч при 150 °С) и избытка фосфита:



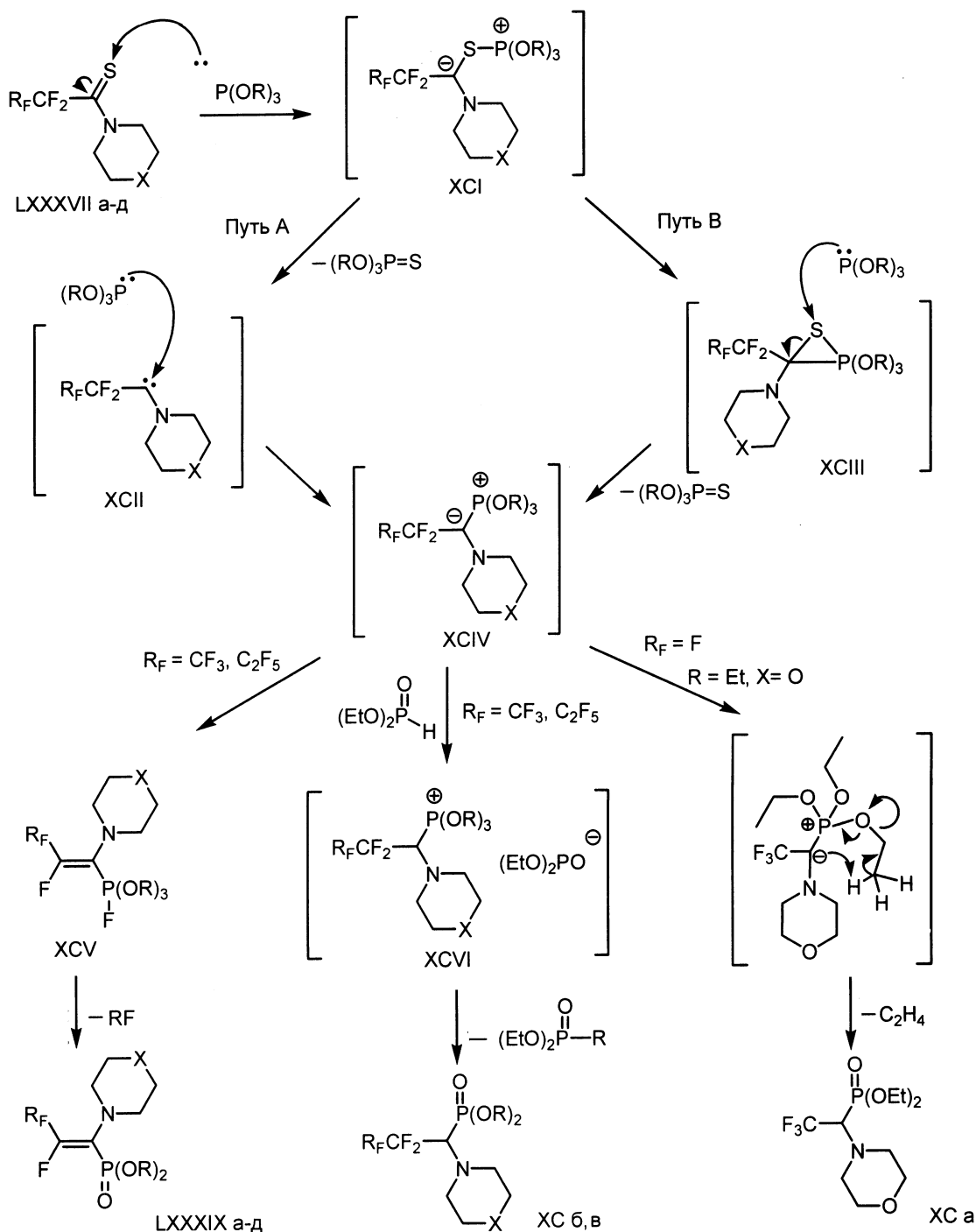
Получить насыщенный фосфонат с более длинным полифторалкильным заместителем можно путем добавления протондонорного диэтилфосфоната. Найдено, что нагревание смеси тиамида LXXXVII а (1 моль) с 3 молями триэтилфосфита или триизопропилфосфита и 2 молями диэтилфосфоната при 150 °С в течение 10 ч приводит к образованию соответствующих фосфонатов (ХС б,в), которые могут быть выделены вакуумной перегонкой:



Авторами работы [44] была предложена следующая схема протекания реакции. В результате тиофильной атаки тиамида LXXXVII а–в триалкилфосфитом образуется цвиттер-ион (ХСІ), который может претерпевать превращения по двум возможным направлениям. В результате элиминирования триалкилтиофосфата от ХСІ образуется карбен (ХСІІ) (путь А). Реакция ХСІІ с фосфитом приводит к образованию илида (ХСІV). Другим направлением протекания этой реакции является циклизация цвиттер-иона ХСІ с образованием соединения ХСІІІ (путь Б). Нуклеофильная атака интермедиата ХСІІІ три-

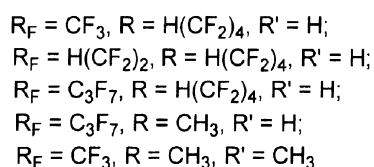
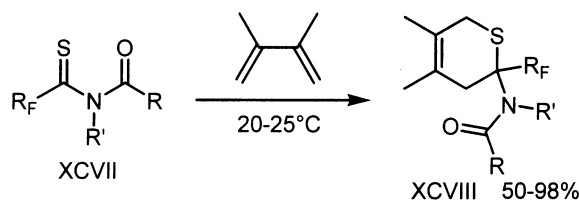
алкилфосфитом приводит к илиду XCIV, который является ключевым интермедиатом в этой реакции. Направление превращения илida XCIV зависит от природы полифторалкильного заместителя и присутствия протонодонорного реагента. Илиды, содержащие C_3F_7 - и C_2F_5 -груп-

пы, перегруппировываются в винилфторфосфоран (XCV), с последующим отщеплением алкилфторида и образованием винилфосфонатов LXXXIX а-д. В присутствии протонодонорного диэтилфосфита илid XCIV принимает протон с образованием фосфониевой соли (XCVI). Деал-

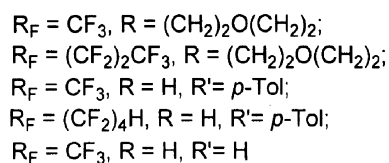
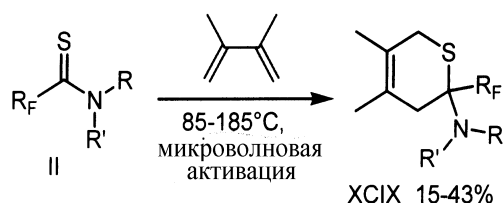


килирование соединения XCVI приводит к фосфонатам XC б,в. При взаимодействии трифторметилтиоацетамида LXXXVII с триэтилфосфитом в результате внутримолекулярного переноса протона от этильной группы в илде XCV образуется соединение XC а.

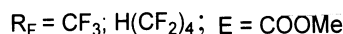
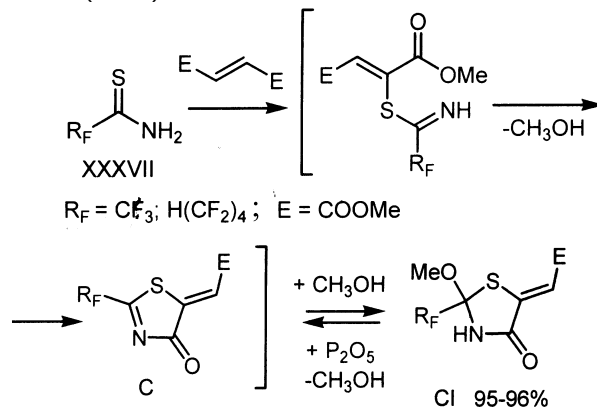
2.3. Реакции циклоприсоединения амидов полифторалкантиокарбоновых кислот. Фторсодержащие тиокарбонильные соединения являются активными диенофилами в реакциях циклоприсоединения с 1,3-диенами, приводящими к образованию фторсодержащих производных тиопиранов [45—49]. Полифторированные тиоамиды — относительно слабые гетеродиенофилы из-за электронодонорного влияния амидного атома азота. Введение электроноакцепторного заместителя у атома азота увеличивает реакционную способность тиоамида по отношению к 1,3-диенам. Было показано, что при взаимодействии *NH*-ацилированных производных тиоамидов (XCVII) с 2,3-диметилбут-1,3-диеном в мягких условиях образуются производные тиопиранов (XCVIII) [32, 34, 37]:



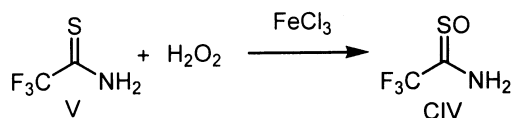
Циклоприсоединение для фторированных тиоамидов II, не имеющих электроноакцепторного заместителя у атома азота, протекает под влиянием микроволновой активации реакционной смеси в присутствии композиционного материала WeflonTM (TeflonTM, наполненный графитом). При этом выделяют 3,6-дигидро-2*H*-тиопираны (XCIX) [50]:



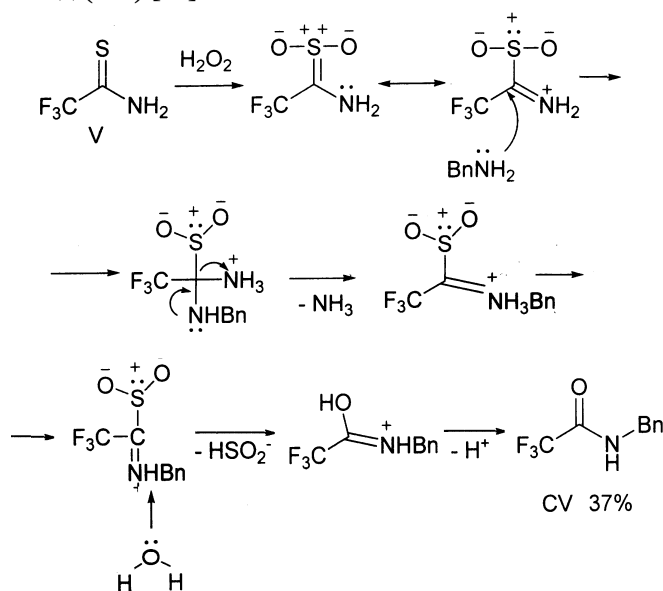
Амиды фторсодержащих тиокарбоновых кислот (XXXVII) реагируют с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) без растворителя с образованием тиазолидинонов (CII). Это происходит в результате присоединения метанола по C=N-двойной связи интермедиата (C), который активирован электроноакцепторной полифторалкильной группой [51]. Подтверждением присоединения метанола к интермедиату C является тот факт, что соединения XXXVII после обработки оксидом фосфора(V) претерпевают деметоксилирование с образованием тиазолинов C, которые легко присоединяют метанол с образованием тиазолидинонов (CI). После обработки соединений CI хлоридом фосфора(V) были выделены тиазолины (CII), при взаимодействии которых с диэтиламинол получают производные 4-диэтиламинотиазолинов (CIII):



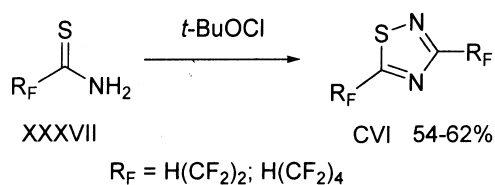
2.4. Окисление полифторалкантиоамидов. Трифтортиоацетамид (V) окисляется перекисью водорода до соответствующего трифтортиоацетамид-S-оксида (CIV) [52]:



При обработке трифтортиоацетамида V перекисью водорода в присутствии бензиламина в результате окислительной десульфуризации, включающей нуклеофильную атаку атома углерода S,S-диоксида, получают N-бензилтрифторацетамид (CV) [53]:

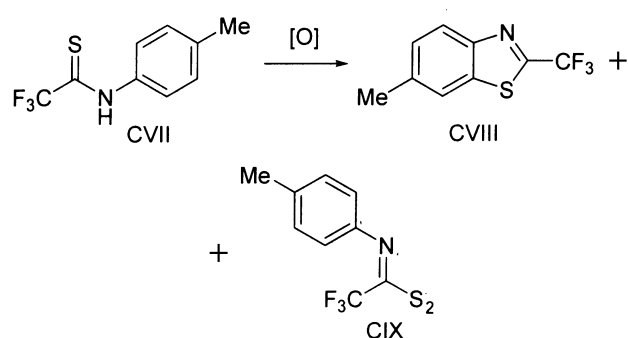


В результате окисления тиоамидов XXXVII с помощью *tert*-бутилгипохлорита получают тиадиазолы CVI с выходами 54–62 % [54]:



Окислительная циклизация тиобензанилидов используется в качестве удобного метода синтеза фторсодержащих бензотиазолов [12, 13]. Бензотиазолы проявляют противомикробную, противораковую, противовирусную и противопаразитарную активность. В качестве окислителей используют калий ферроцианид(III), церий (IV) аммоний нитрат (CAN), гипервалентные иодсодержащие реагенты (DMP, PIFA), 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинон (DDQ). Так, например, при обработке 2,2,2-трифтор-N-n-толу-

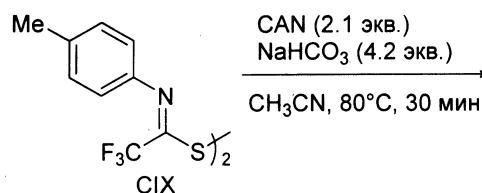
олтиоамида (CVII) 1.2 экв. CAN выделяют продукт (CVIII) с выходом 93 %. Однако при обработке CVII 1 экв. PIDA (иодбензол диацетат) в хлористом метиле в качестве основного продукта получают дисульфид (CIX), как и в случае обработки его 2 экв. PIDA в CH₃CN при 80 °C (таблица). Использование хлорида железа (III) в качестве окислителя дает с хорошими выходами продукт CVIII. С такими окислителями как DDQ и I₂ тиоамиды CVII не реагируют.

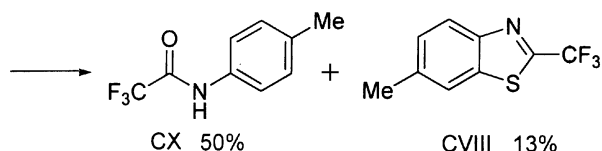


Влияние природы окислителей и условий реакции на строение продуктов окисления 2,2,2-трифтор-N-n-толуолтиоамида (CVII)

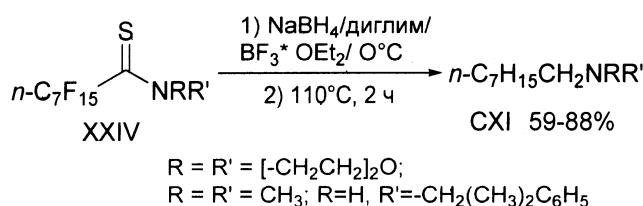
Окислитель (экв.)	Растворитель	T, °C	τ, мин	Выход, %
CAN/2	CH ₃ CN	80	10	CVIII / 93
CAN/1	CH ₃ CN	80	10	CVIII / 46
CAN/2	CH ₃ CN	25	420	CVIII / 78
PIDA/1	CH ₂ Cl ₂	25	5	CIX / 86
PIDA/2	CH ₃ CN	80	30	CIX / 80
DDQ/1.25	CH ₃ CN	80	120	CVII
I ₂ /2	CH ₂ Cl ₂	25	30	CVII

При обработке дисульфида CIX 2 экв. CAN при 80 °C в течение 30 мин в качестве основного продукта выделяют соответствующий бензамид (CX) с выходом 50 % и соединение CVIII с 13 %-м выходом:





2.5. Восстановление полифторалкантиоамидов. Диборан, генерированный *in situ*, восстанавливает тиоамид XXIV до амина (CXI) [28]:



Рассмотренные в настоящем обзоре данные свидетельствуют о том, что химия полифторалкантиоамидов интенсивно развивается. В последнее десятилетие, наряду с поиском новых и усовершенствованием известных методов синтеза этих соединений, наиболее интенсивно изучаются возможности их использования в органическом синтезе, вызванные, прежде всего, способностью связи C=S участвовать в реакциях присоединения и циклоприсоединения благодаря влиянию перфторалкильного заместителя. Последнее обстоятельство, безусловно, может привести к развитию новых методов синтеза фторированных биологически активных соединений, что является одной из актуальнейших задач в современной фторорганической химии.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено і систематизовано літературні і власні дані авторів з хімії амідів поліфторалкантіокарбонових кислот. Разом з розглядом нових методів синтезу цих сполук основну увагу в огляді приділено можливостям використання фторовмісних тіоамідів в органічному синтезі як "будівельних блоків" для отримання молекул більш складної будови.

SUMMARY. Literary data and results of personal investigations of the authors on polyfluoroalkanthiocarboxylic acids amides have been generalized and systematized. Alongside with consideration of new synthesis methods for these compounds, the review mainly focuses on the possibilities to use fluorine-containing thioamides in organic synthesis as "building blocks" for more complex in structure organic molecules obtaining.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zabirow N.G., Shamsevaleev F.M., Cherkasov R.A. // Russ. Chem. Rev. -1991. -**60**, № 10. -P. 1128—1145.
2. Jagodzinski T.S. // Chem. Rev. -2003. -**103**, № 6. -P. 197—227.
3. Britsun V.N., Esipenko A.N., Lozinskii M.O. // Chem. Heterocycl. Compd. -2008. -**44**, № 12. -P. 1429—1459.
4. Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2007. -№ 9. -С. 1283—1313.
5. Данилкина Н.А., Михайлов Л.Е., Ивин Б.А. // Журн. орган. химии. -2006. -**42**, № 6. -С. 807—838.
6. Литвинов В.П. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 7. -С. 645—665.
7. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 5. -С. 579—609.
8. Брицун В.Н. // Там же. -2008. -№ 12. -С. 1763—1800.
9. Vicentini C.B., Forlani G., Manfrini M. et al. // J. Agric. and Food Chem. -2002. -**50**, № 17. -P. 4839—4845.
10. Rynbrandt R.H., Nishizawa E.E., Balogoyen D.P. et al. // J. Med. Chem. -1981. -**24**, № 12. -P. 1507—1510.
11. Рудниченко А.В., Каминская Е.И., Шермолович Ю.Г. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2006. -**4**, № 1(3). -С. 38—40.
12. Zhu J., Xie H., Li S. et al. // J. Fluor. Chem. -2011. -**132**, № 5. -P. 306—309.
13. Zhu J., Chen Z., Xie H. et al. // Org. Lett. -2010. -**12**, № 10. -P. 2434—2436.
14. Ягупольский Ю.Л., Кержнер Б.К., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1976. -**12**, № 10. -С. 2213—2217.
15. Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В., Тимофеева Г.Н. // Там же. -1980. -**16**, № 10. -С. 2508—2513.
16. Curphey T.J. // J. Org. Chem. -2002. -**67**, № 18. -P. 6461—6473.
17. Kuroboshi M., Hiyama T. // Tetrahedron Lett. -1994. -**35**, № 23. -P. 3983—3984.
18. Lindner E., Kunze U. // Chem. Ber. -1969. -**102**, № 10. -P. 3347—3356.
19. Stump K.E.C., Guy M.M., Sutton J., Westmoreland G. // J. Chem. and Eng. Data. -1964. -**9**, № 2. -P. 249.
20. Фокин А.В., Складнев А.А. // Докл. АН СССР. -1962. -**142**, № 1. -С. 99—101.
21. Фокин А.В., Складнев А.А. // Там же. -1961. -**138**, № 5. -С. 1132—1135.
22. Беккер Р.А., Попкова В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1990. -**8**, № 7. -С. 1898—1901.
23. Brasen W.R., Cripps H.N., Bottomley C.G. et al. // J. Org. Chem. -1965. -**30**, № 12. -P. 4188—4193.
24. Peterman K.E., Shreeve J.M. // J. Fluorine Chem. -1975. -**6**, № 1. -P. 83—92.
25. Hideki A., Katsuhiko K., Yosuke K. et al. // Organometallics. -2012. -**31**, № 4. -P. 1281—1286.
26. England D.C., Melby L.R., Dietrich M.A., Lindsey R.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 19. -P. 5116—5122.

27. Яровенко Н.Н., Ракиш М.А. // Журн. орган. химии. -1959. -**29**, № 7. -С. 2159—2163.
28. Kiss L.E., Rabai J., Varga L., I. Kovesdi I. // Synlett. -1998. -№ 11. -P. 1243—1245.
29. Фесун И.Н., Тимошенко В.М., Полторак Д.В. та ін. // Журн. орган. та фарм. хімії. - 2006. -**4**, № 3(15). -С. 50—57.
30. Kirij N.V., Yagupolskii Yu.L., Petukh L.V. et al. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**, № 46. -P. 8181—8183.
31. Brown H.C., Pater R. // J. Org. Chem. -1965. -**30**, № 11. -P. 3739—3746.
32. Laduron F., Nyns C., Janousek Z., Viehe H.G. // J. Prakt. Chem. -1997. -**339**, № 1. -P. 697—707.
33. Cheguillaume A., Gillart J., Labar D. et al. // Bioorg. Med. Chem. -2005. -**13**, № 4. -P. 1357—1367.
34. Mykhaylychenko S.S., Pikun N.V., Shermolovich Yu.G. // J. Fluorine Chem. -2012. -**140**, № 1. -P. 76—81.
35. Walter W., Saha C.R. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -1985. -**25**, № 1. -P. 63—77.
36. Goerdeler J., Horstmann H. // Chem. Ber. -1960. -**93**, № 3. -P. 663—670.
37. Siry S.A., Timoshenko V.M., Bouillon J.P. // J. Fluor. Chem. -2012. -**137**. -P. 6—21.
38. Walter W., Luke H.-W., Vob J. // Liebigs Ann. Chem. -1975. -№ 10. -P. 1808—1821.
39. Tamaru Y., Harada T., Iwamoto H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1978. -**100**, № 16. -P. 5221—5223.
40. Tominaga Y., Kohra S., Hosomi A. // Tetrahedron Lett. -1987. -**28**, № 14. -P. 1529—1531.
41. Mikhailichenko S., Rudnichenko A., Timoshenko V. et al. // J. Fluor. Chem. -2007. -**128**, № 7. -P. 703—709.
42. Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G., Grellepois F. et al. // Ibid. -2006. -**127**, № 4—5. -P. 471—475.
43. Grellepois F., Timoshenko V. M., Rusanov E.B. et al. // Ibid. -2010. -**131**, № 9. -P. 937—941.
44. Mykhaylychenko S.S., Pikun N.V., Shermolovich Yu.G. // Tetrahedron Lett. -2011. -**52**, № 37. -P. 4788—4791.
45. Middleton W.J. // J. Org. Chem. -1965. -**30**, № 5. -P. 1390—1394.
46. Schuler B., Sundermeyer W. // Chem. Ber. -1990. -**123**, № 1. -P. 177—184.
47. Timoshenko V.M., Siry S., Rozhenko A., Shermolovich Yu.G. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 172—183.
48. Portella C., Shermolovich Yu.G., Tschenn O. // Bull. Soc. Chim. Fr. -1997. -**134**, № 7. -P. 697—702.
49. Bouillon J.P., Shermolovich Yu.G., Portella C. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**, № 11. -P. 2133—2135.
50. Mykhaylychenko S.S., Bouillon J.-P., Besson T., Shermolovich Yu.G. // Ibid. -2010. -**51**, № 6. -P. 990—993.
51. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // J. Fluor. Chem. -2004. -**125**, № 3. -P. 439—444.
52. Walter W., Curts J. // Chem. Ber. -1960. -**93**, № 7. -P. 1511—1517.
53. Hillhouse J.H., Blair I.B., Field L. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. -1996. -**26**, № 2. -P. 169—184.
54. Timoshenko V.M., Rudnichenko A.V., Tkachenko A.V., Shermolovich Yu.G. // Russ. J. Org. Chem. -2005. -**41**, № 2. -P. 268—271.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступила 08.02.2013

УДК 547.859.2 + 547.859.3

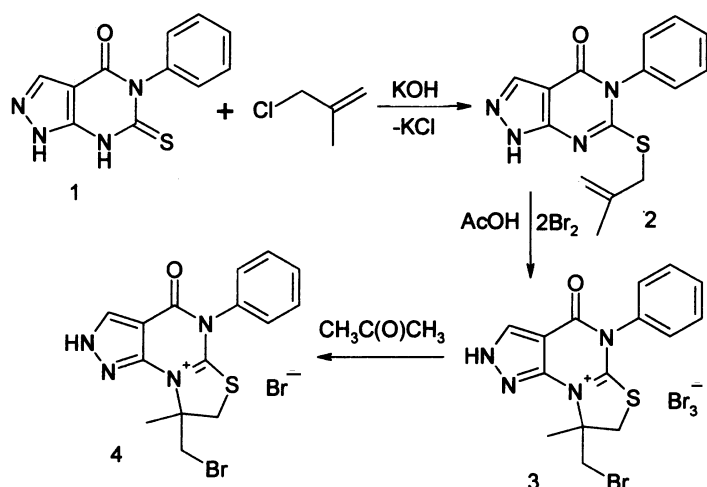
О.В.Свалявин, М.Ю.Онисько, А.В.Туров, В.Г.Лендел

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 8-БРОММЕТИЛ-8-МЕТИЛ-4-ОКСО-5-ФЕНИЛ-4,5,7,8-ТЕТРАГИДРО-2Н-ПИРАЗОЛО[4,3-*e*][1,3]ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНИЙ ТРИБРОМИДА

Бромциклизацией металлильного тиоэфира 4-оксопирозоло[3,4-*d*]пиримидина синтезирован пиразолотиазолопиримидиний трибромид. При действии ацетона трибромид дебромруется, а при обработке сульфитом натрия на трибромид происходит реакция восстановления.

Ранее [1] сообщалось, что при бромциклизации алкенильных тиоэфиров пиразоло[3,4-*d*]пиримидина происходит аннелирование тиазолинового цикла.

Продолжая исследования по электрофильной гетероциклизации ненасыщенных производных пиразоло[3,4-*d*]пиримидина, мы синтезировали металлильный тиоэфир 2. Алкилирование проводили в среде раствора КОН в этаноле при комнатной температуре.



Действие брома на тиоэфир 2 приводит к замыканию тиазолинового цикла на стерически более легкодоступный атом N⁷ с образованием трибромиды 3. Строение аналогичного трибромиды было доказано ранее [1]. Состав подтвержден элементными анализами.

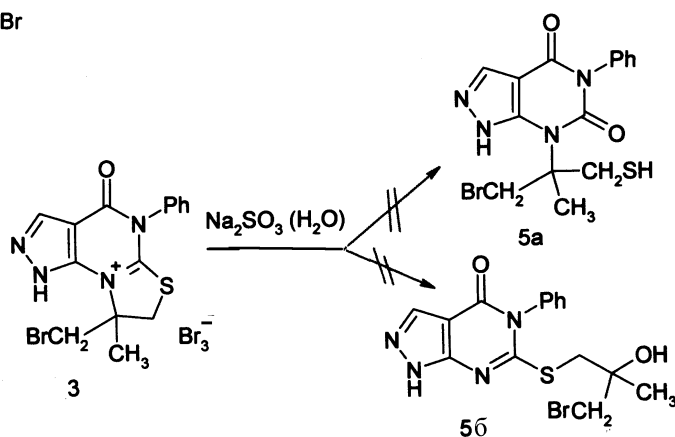
Присутствие молекулярного брома также доказывает и взаимодействие соединения 3 с ацетоном. В результате получен монобромид 4.

В литературе [2, 3] известны реакции расщепления тиазолиновых циклов под действием различных нуклеофилов. Такие реакции

приводят к образованию дисульфидов.

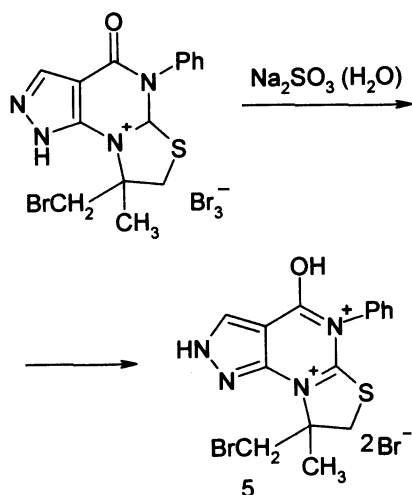
В качестве нуклеофила мы применяли Na₂SO₃, который также обладает и свойствами восстановителя. При действии на трибромид 3 сульфита натрия в водном растворе образуется новое соединение 5, спектр на ядрах ¹H которого сильно отличается от спектра исходного соединения. В нем появляется новый сигнал протона в слабом поле (9.78 м.д.) и кардинально изменяется вид сигналов ароматических протонов фенильного заместителя. Если в исходном соединении 3 сигналы фенила в спектре были видны в виде узкого синглет интенсивностью 5H, то в продукте реакции сигналы *орто*-, *мета*- и *пара*-протонов имеют существенно различные химические сдвиги. Как известно, такое изменение вида сигналов протонов фенильного заместителя обычно связано с изменением степени сопряжения фенила со связанным с ним заместителем.

Для продукта рассматриваемой реакции можно предложить несколько альтернативных вариантов структуры. Прежде всего, можно предположить, что происходит



разрыв тиазольного цикла и образуется одно из двух соединений — 5а либо 5б. Причем при действии окислителя, молекулярного брома, соединение 5а может образовывать дисульфиды.

Однако обе приведенные формулы предполагают наличие в молекуле синтезированного соединения протона, принадлежащего к группам SH или OH, способного к дейтерообмену при комнатной температуре. Между тем добавление в раствор данного соединения в ДМСО- d_6 тяжелой воды не приводит не только к исчезновению, но и к быстрому снижению интенсивности сигнала при 9.78 м.д., который мог бы отвечать активному протону одной из приведенных функциональных групп. Дейтерообмен происходит только при нагревании раствора в ДМСО до температуры выше 100 °С и то лишь в течение 10 мин. Поэтому мы предположили, что тиазолиновый цикл в синтезированном соединении сохраняется. В этом случае синтезированное соединение может быть продуктом восстановительной реакции, в которой атом кислорода карбонильной группы исходного соединения восстанавливается до гидроксильной группы:



Установление строения соединения 5 мы начали с измерения его спектра ЯМР ^1H в растворе ДМСО- d_6 и проведения экспериментов по гомоядерному эффекту Оверхаузера (рис. 1).

При дополнительном облучении сигнала протона NH, поглощающего при 13.37 м.д., значительный ЯЭО (8 %) наблюдается для сигнала ароматического протона пиразольного цикла, поглощающего при 8.46 м.д. Это свидетельствует о пространственной близости названных про-

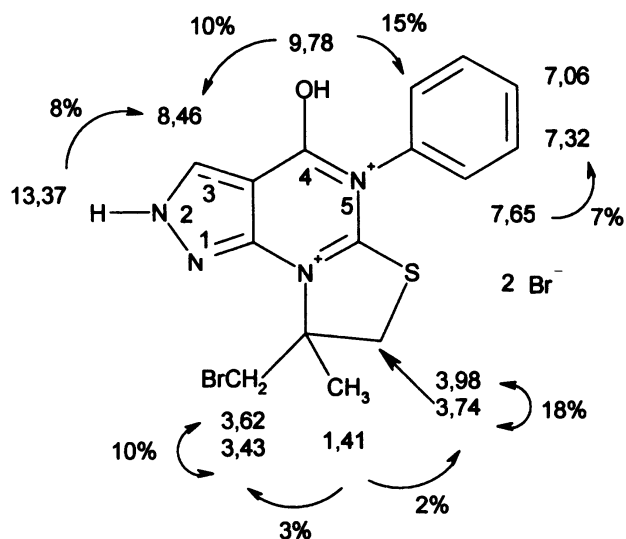


Рис. 1. Результаты экспериментов по гомоядерному эффекту Оверхаузера для соединения 5.

тонов. Данный факт подтверждает локализацию протона NH возле атома азота N-2 пиразольного цикла. Однако поскольку спин-спиновое взаимодействие между протоном NH и протоном Н-3 не наблюдается, то вклад альтернативного таутомера, в котором активный протон локализован возле атома азота N-1, также не равен нулю. Наличие таутомерного перехода препятствует проявлению в спектре расщепления сигнала протона 3-Н. Еще одним важным аргументом в пользу приведенной структуры синтезированного соединения является наличие ЯЭО (15 %) между гидроксильным протоном при атоме С-4 с химическим сдвигом 9.78 м.д. и *орто*-протонами фенильного заместителя, имеющими химический сдвиг 7.65 м.д. Такой сильный эффект Оверхаузера может наблюдаться при ориентации фенильного заместителя в плоскости пиридинового кольца молекулы синтезированного соединения или под небольшим углом к нему. Наличие в молекуле тиазолинового цикла подтверждается многочисленными ЯЭО, наблюдающимися между алифатическими протонами данного соединения.

Дальнейшее подтверждение строения синтезированного соединения можно получить при изучении его спектров ЯМР на ядрах ^{13}C . При измерении спектра в условиях развязки от взаимодействия с протонами с помощью широкополосного декаплинга получается спектр, количес-

тво сигналов в котором соответствует предполагаемой формуле соединения, причем сигнал одной из метиленовых групп соединения практически совпадает с сигналом ДМСО. Если отнесение сигналов алифатических протонов сомнения не вызывает, то отнесение сигналов ароматических протонов требует привлечения данных о величинах КССВ. Для их определения мы предприняли измерение спектра ^{13}C высокого разрешения синтезированного соединения при действии прерывистого широкополосного декаплинга. С помощью мультиплетности сигналов в полученном спектре можно проинтерпретировать достаточно надежное отнесение сигналов (рис. 2).

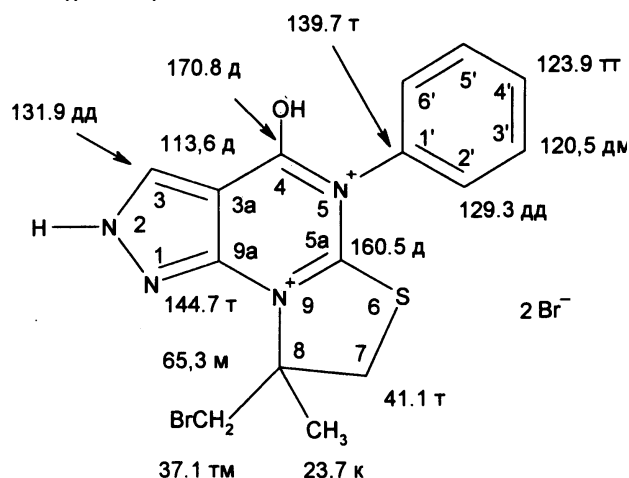


Рис. 2. Отнесение сигналов в спектре ^{13}C высокого разрешения продукта 5.

Таким образом, при действии сульфита натрия на трибромид 3 происходит реакция восстановления карбонильной группы, а не нуклеофильная атака с возможностью раскрытия тиазолинового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Спектры ЯМР измерены на спектрометре Mercury-400 фирмы Varian с рабочей частотой для протонов 400 МГц, а для ядер ^{13}C — 100 МГц. Химические сдвиги измерены относительно ТМС (внутренний стандарт), растворитель — ДМСО- d_6 . Величины химических сдвигов сигналов ^{13}C получены исходя из спектра с полной развязкой ССВ с протонами, а величины КССВ найдены из спектра с прерывистым декаплингом, включенным во время релаксационного промежутка, равного 3 с. Время сбора данных 2 с. Время ре-

гистрации спектра высокого разрешения составляло 12 ч. Эксперименты гомоядерного ЯЭО проводили методом разностной спектроскопии ЯМР. В качестве стандарта интенсивности пиков ЯЭО служила интенсивность подавляемого сигнала. Элементный анализ осуществляли на приборе Perkin-Elmer C,H,N-analyser. Температуру плавления полученных соединений определяли на столике Кюфлера и не корректировали.

6-Метиллтио-5-фенил-1,5-дигидро-4H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4-он 2. К раствору 0.0078 моль КОН в 20 мл этанола прибавляли 0.0078 моль тиона 1. Смесь нагревали до полного растворения. После охлаждения к раствору добавляли 0.0094 моль металлхлорида и оставляли стоять 24 ч. Белый осадок фильтровали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 1.44 г (62 %), белое мелкокристаллическое вещество, т.пл. 205—206 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 13.73 (1H, с, NH), 8.05 (1H, с, CH пиразол), 7.30–7.59 (5H, м, C_6H_5), 5.02 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 4.86 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 3.79 (2H, с, SCH_2), 1.72 (3H, с, CH_3).

Найдено, %: С 60.49, Н 4.69, N 18.29. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.38, Н 4.73, N 18.78.

8-Бромметил-8-метил-4-оксо-5-фенил-4,5,7,8-тетрагидро-2H-пиразоло[4,3-e][1,3]тиазоло[3,2-a]пиримидиний трибромид 3. К раствору 0.0017 моль тиоэфира 2 в 20 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли по каплям при постоянном перемешивании раствор 0.18 мл (0.0034 моль) брома в 5 мл ледяной уксусной кислоты. После прибавления раствора брома перемешивание продолжали 3 ч. Желтый осадок фильтровали и промывали ледяной уксусной кислотой. Выход 0.89 г (85 %), желтое мелкокристаллическое вещество, т.разл. 186—188 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц: 14.79 (1H, с, NH), 9.12 (1H, с, CH пиразол), 7.67 (5H, с, C_6H_5), 4.66 (1H, д, $J^2=11.3$, SCH_2), 4.30 (1H, д, $J^2=11.3$, SCH_2), 3.94 (1H, д, $J^2=12.4$, CH_2Br), 3.77 (1H, д, $J^2=12.4$, CH_2Br), 2.04 (3H, с, CH_3).

Найдено, %: С 29.31, Н 2.30, Br 51.34, N 9.23. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 29.15, Н 2.28, Br 51.72, N 9.07.

8-Бромметил-8-метил-4-оксо-5-фенил-4,5,7,8-тетрагидро-2H-пиразоло[4,3-e][1,3]тиазоло[3,2-a]пиримидиний бромид 4. 0.001 Моль трибромид 3 растворяли в 40 мл ацетона. Полученный рас-

твор перемешивали 30 мин. Белый осадок фильтровали и сушили на воздухе. Выход 0.42 г (92 %), белое мелкокристаллическое вещество, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 14.75 (1H, с, NH), 9.07 (1H, с, CH пиразол), 7.63 (5H, с, C_6H_5), 4.61 (1H, д, $J^2=11.3$, SCH₂), 4.25 (1H, д, $J^2=11.3$, SCH₂), 3.90 (1H, д, $J^2=12.4$, CH₂Br), 3.73 (1H, д, $J^2=12.4$, CH₂Br), 2.00 (3H, с, CH₃).

Найдено, %: С 39.41, Н 3.13, Br 34.43, N 12.49. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 39.32, Н 3.08, Br 34.88, N 12.23.

8-Бромметил-4-гидрокси-8-метил-5-фенил-7,8-дигидро-2H-пиразоло[4,3-е][1,3]тиазоло[3,2-а]-пиримидиний дибромид 5. К раствору 0.001 моль трибромида 3 в 5 мл ДМСО прибавляли 5 %-й раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора. Осадок фильтровали и промывали водой. Выход 0.46 г (86 %), белое мелкокристаллическое вещество, т.пл. 196—198 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 13.35, (1H, с, NH); 9.78 (1H, с, OH); 8.46 (1H, с, CH пиразол); 7.65 (2H, д, $J^3=8$, 2',6'-H); 7.32 (2H, т, $J^3=8$, 3',5'-H); 7.06 (т, $J^3=8$, 4'-H); 3.98 (1H, д, $J^2=10.4$, SCH₂); 3.74 (1H, д, $J^2=10.4$, SCH₂); 3.63 (1H, д, $J^2=11.6$, CH₂Br); 3.43 (1H, д, $J^2=11.6$, CH₂Br); 1.41 (3H, с, CH₃); Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., J , Гц: 170.8 (д, $J^2=4$, 4-C); 160.5 (д, $J^3=3$, 5a-C); 144.7 (т, $J^3=9$, 9a-C); 139.7 (т, $J^2=10$, 1'-C); 131.9 (дд, $J^1=189$, $J^3=5$; 3-C); 129.3 (дд,

$J^1=165$, $J^2=2$, 9-C); 123.9 (дт $J^1=158$, $J^2=8$; 4'-C); 121.1—121.5 (м) и 119.5—119.8 (м, 3',5'-C); 113.6 (д, $J^3=7$; 3a-C); 65.34 (м, 8-C); 41.13 (т, $J^1=132$, 7-CH₂); 38.5—38.7 (м) и 36.8—37.3 (м) и 35.4—35.7 (м, 8-CH₂Br); 23.71 (к, $J^1=129$, 8-CH₃).

Найдено, %: С 33.52, Н 2.84, Br 44.32, N 10.48. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 33.42, Н 2.80, Br 44.47, N 10.39.

РЕЗЮМЕ. Бромциклізацією металільного тіоетеру 4-оксопіразоло[3,4-*d*]піримідину синтезовано піразолотіазолопіримідиній трибромід. При дії ацетону трибромід дебромується, а при обробці сульфідом натрію проходить реакція відновлення.

SUMMARY. The pyrazolothiazolopyrimidinium tribromide was synthesized by bromocyclization of methyl thioether of 4-oxopyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine. The received tribromide was debrominated by acetone, but the reduction reaction had been realized under action of sodium sulphite.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онисько М.Ю., Свалявин О.В., Лендел В.Г. // Химия гетероцикл. соединений. -2007. -№ 4. -С. 602—604.
2. Хрипак С.М., Якубец В.И., Мигалина Ю.В. и др. // там же. -1989. -№ 3. -С. 413—418.
3. Потехин К.А., Малеев А.В., Стручков Д.П. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -300, № 5. -С. 1135—1139.

Ужгородский национальный университет
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 05.02.2013