НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 78
январь
2012

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії*

ВОЛКОВ С.В. Сучасний розвиток і втілення концепцій фізико-неорганічної хімії 3

Неорганічна та фізична хімія

КУДЕЛКО К.О., МАЛЬЦЕВА Т.В., БЄЛЯКОВ В.М. Аніонообмінні властивості оксигідратів складу $M_xAl_{1-x}O_y{\cdot}nH_2O$, M — Zr, Ti, Sn 6

СОЛОВЙОВА К.Д., ПАШКОВА О.В., БІЛОУС А.Г. Синтез та властивості нанодисперсних модифікованих гексаферитів $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ зі структурою магнетоплюмбіту . . . 12

ТІМУХІН Є.В., ЗІНЧЕНКО В.Ф., МОЗКОВА О.В., СОБОЛЬ В.П. Взаємодія у системі $PbF_2(PbO)$—HfF_4 та її оптичні властивості 16

ЛІЦІС О.О., КОБИЛІНСЬКА Н.Г., ОВЧИННІКОВ В.А., СЛИВА Т.Ю., АМІРХАНОВ В.М. Дисоціація карбацилфосфортриамідних комплексів лантаноїдів у неводних середовищах . . 21

КЛІШИН М.О., БРУСИЛОВЕЦЬ О.А., БРУСИЛОВЕЦЬ А.І. Реакції алкоксихлоридів германію з N,N-біс(триметилсиліл)-амід-N'-трет-бутилімідом тіофосфенової кислоти 25

ЗІНОВІК М.А., ЗІНОВІК О.В. Про відносну хімічну активність оксидів металів у твердих розчинах зі структурою шпінелі 29

Аналітична хімія

СУХАРЕВ С.М., ЧУНДАК С.Ю., СУХАРЕВА О.Ю. Аналітичне використання гідразонів . 35

ЦИГАНОВИЧ О.А., ТРОХИМЧУК А.К., САВРАНСЬКИЙ Л.І. Розділення та визначення Cd(II) та Zn(II), що базуються на особливостях утворення їх різнолігандних комплексів . . . 47

Хімія високомолекулярних сполук

СІВЕРГІН Ю.М., КІРЄЄВА С.М. Поведінка бітривимірних полімерів в умовах одноосного деформування 51

ГУБІНА А.В., КОЗАК Н.В., ГОМЗА Ю.П., ЛОБКО Є.В. Вплив ступеня заміщення гідроксильних груп екзополісахариду на характер ближнього впорядкування поліглюканутеранів 55

БУДЗІНСЬКА В.Л., ЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЄВ Є.В., МУЖЕВ В.В. Органо-неорганічні композити на основі ізоціанатів та силікату натрію з добавками уретанвмісного олігомеру . . . 60

Бібліотека Інституту загальної та неорганічної хімії Академії наук України
Інв. №

© Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 2012

Содержание

Колонка редколлегии

ВОЛКОВ С.В. Современное развитие и воплощение концепций физико-неорганической химии 3

Неорганическая и физическая химия

КУДЕЛКО Е.О., МАЛЬЦЕВА Т.В., БЕЛЯКОВ В.Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M — Zr, Ti, Sn 6

СОЛОВЬЕВА Е.Д., ПАШКОВА Е.В., БЕЛОУС А.Г. Синтез и свойства нанодисперсных модифицированных гексаферритов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm y}$ со структурой магнетоплюмбита 12

ТИМУХИН Е.В., ЗИНЧЕНКО В.Ф., МОЗГОВАЯ О.В., СОБОЛЬ В.П. Взаимодействие в системе $PbF_2(PbO)$—HfF_4 и ее оптические свойства 16

ЛИЦИС Е.О., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., ОВЧИННИКОВ В.А., СЛИВА Т.Ю., АМИРХАНОВ В.М. Диссоциация карбацилфосфортриамидных комплексов лантаноидов в неводных средах . 21

КЛИШИН Н.А., БРУСИЛОВЕЦ А.А., БРУСИЛОВЕЦ А.И. Реакции алкоксихлоридов германия с N,N-бис(триметилсилил)-амид-N'-трет-бутилимидом тиофосфеновой кислоты . . . 25

ЗИНОВИК М.А., ЗИНОВИК Е.В. Об относительной химической активности оксидов металлов в твердых растворах со структурой шпинели 29

Аналитическая химия

СУХАРЕВ С.Н., ЧУНДАК С.Ю., СУХАРЕВА О.Ю. Аналитическое использование гидразонов 35

ЦЫГАНОВИЧ Е.А., ТРОФИМЧУК А.К., САВРАНСКИЙ Л.И. Разделение и определение Cd(II) и Zn(II), основанные на особенностях образования их разнолигандных комплексов . 47

Химия высокомолекулярных соединений

СИВЕРГИН Ю.М., КИРЕЕВА С.М. Поведение битрехмерных полимеров в условиях одноосного деформирования 51

ГУБИНА А.В., КОЗАК Н.В., ГОМЗА Ю.П., ЛОБКО Е.В. Влияние степени замещения гидроксильных групп экзополисахарида на характер ближнего упорядочения полиглюканурета нов 55

БУДЗИНСКАЯ В.Л., ИЩЕНКО С.С., ЛЕБЕДЕВ Е.В., МУЖЕВ В.В. Органо-неорганические композиты на основе изоцианатов, силиката натрия с добавками уретансодержащего олигомера 60

Содержание журнала № 2 см. на с. 67

Редакционная колонка первого номера Украинского химического журнала 2012 года открывается статьей главного редактора академика Национальной академии наук Украины С.В. Волкова "Современное развитие и воплощение концепций физико-неорганической химии" в связи с тем, что ее концептуальные идеологические и методологические аспекты оказались чрезвычайно актуальными и перспективными на современном этапе синтеза новых функциональных соединений и, особенно, материалов. В наиболее концентрированном виде это было отражено в докладах видных ученых неоргаников и материаловедов России и Украины на последнем XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (сентябрь 2011 г.) и I Международной конференции по прикладной физико-неорганической химии (октябрь 2011 г.).

УДК 546:544(09)

С.В.Волков

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ И ВОПЛОЩЕНИЕ КОНЦЕПЦИЙ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Решив с коллегами в начале 2011 года, провозглашенного Организацией Объединенных Наций Международным годом химии, провести конференцию по прикладной физико-неорганической химии (2–7 октября 2011 г., Севастополь), я, естественно, не мог предвидеть, что, во-первых, буквально накануне ее проведения на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (25–30 сентября 2011 г., Волгоград) [1] во многих докладах, озвученных самыми видными учеными — неорганиками и материаловедами России, будут освещаться проблемы развития химической технологии и материаловедения именно с концептуальных позиций физико-неорганической химии, а, во-вторых, что задуманная нами конференция привлечет внимание многочисленных участников, и не только из Украины, а из 14 стран — России, США, Германии, Франции, Швейцарии, Швеции, Белоруссии, Казахстана, Польши, Израиля, Индии и др., так что по праву могла быть названа Первой Международной конференцией по прикладной физико-неорганической химии [2].

Прежде — несколько слов о сущности физико-неорганической химии, раскрываемой нами еще с 1981 года [3]: "Современная неорганическая химия стала преимущественно физико-неорганической по своей идеологии, методам исследования (как теоретическим, так и экспериментальным), технологической направленности. Наряду с традиционно химическими процессами все более активно развивается плазмохимия, лазерохимия, молекулярная эпитаксия и др. Все развитие современной науки и техники убеждает нас в том, что эта тенденция с каждым днем будет усиливаться. Вырисовывается тенденция превращения физических методов исследования неорганических веществ из "аналитических" в технологические — "синтетические". Из масс-спектрометрии возникла технология разделения веществ и изотопов; из электронной микроскопии — процессы в электронных пучках; на основе аналитической жидкостной и газовой хроматографии — технология разделения близких по свойствам соединений; лазерные методы исследования рождают лазерную технологию разделения веществ и изотопов, а также лазерную молекулярную эпитаксию. Этот список можно продолжать, однако дело не в количестве приведенных примеров, а в тенденции научно-технического развития. Лучшие физические методы исследования порождают и новые технологические способы получения неорганических соединений и материалов".

С годами эти прогнозы не только сбываются, а и сдвигаются в сторону получения именно функциональных материалов. Подтверждением все боль-

© С.В.Волков, 2012

шего проникновения идеологии и методологии физико-неорганической химии в химию и технологию материалов может служить тематика докладов на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии ведущих ученых, членов Российской академии наук [4].

В докладе патриарха порошковой металлургии академика РАН Ю.В.Цветкова констатировано появление нового научно-технического направления — *плазменной нанопорошковой металлургии* для производства широкого спектра наноструктурных твердых сплавов, модифицированных литейных сплавов, эффективных покрытий и др.

Под руководством академика РАН Л.И.Леонтьева ведутся фундаментальные исследования получения ультра- и нанодисперсных порошков металлов методами *газофазной конденсации, термического разложения, электрохимического восстановления* и интенсивной *пластической деформации* металлов и оксидов, в последнем случае — способом сдвига под давлением и ударно-волнового погружения.

Доклад научного руководителя Института структурной макрокинетики РАН академика РАН А.Г. Мержанова был посвящен синтезу наноматериалов с использованием метода *самораспространяющегося высокотемпературного синтеза* (СВС), в котором были разделены процессы горения и нового фазообразования. Существование предельного режима неравновесного структурообразования открывает возможность синтеза карбидных и нитридных наноматериалов.

Научные и прикладные аспекты использования *импульсного фотонного воздействия* в технологии тонких пленок были обсуждены в докладе академика РАН В.М. Иевлева. Контролируемое под действием импульсной фотонной обработки (ксеноновые лампы) взаимодействие пленок углерода и металлов с кремниевыми подложками позволило формировать слой карбидов и силицидов на поверхности кремния. Аналогичное, но более тонкое импульсное воздействие заметно увеличило адгезию пленки гидроксилапатита к поверхности титана.

Академик РАН В.М.Бузник рассмотрел способы получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, основанные на *термической, радиционно-механической и лазерной* обработке фторполимеров. Методом растворения низкомолекулярных фракций фторполимеров в *сверхкритическом диоксиде углерода* получены не только сверхтонкие покрытия, но и покрытия внутренних поверхностей пористых изделий.

В докладе академика РАН И.В.Горынина и Г.И.Николаева был рассмотрен механизм трения и образования нанофторпластовой пленки трения на поверхности *фрикционного контакта.*

Большое внимание в работе секции "Химия и технология материалов" Менделеевского съезда было уделено быстро развивающемуся научному направлению — материаловедению волоконно-оптических и фотонных материалов. В докладах членов-корреспондентов И.А.Буфетова (Научный центр волоконной оптики РАН) и А.Н.Гурьянова (Институт химии высокочистых материалов РАН) продемонстрировано применение новых волоконных висмутсодержащих световодов, полученных учеными методом так называемого *химического осаждения (MCVD)* внутри кварцевых трубок.

Вопросам механической активации реагентов были посвящены доклады членов-корреспондентов РАН Э.А. Пастухова (Институт металлургии Уральского отделения РАН) и А.А.Рempеля (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН). В первом сообщалось о механической активации расплавов *низкочастотными акустическими колебаниями* (НЧК) для получения литых композитов и лигатур карбидов тугоплавких металлов и меди; во втором — с помощью интенсивного *механического помола* порошков достигалось заметное улучшение свойств твердосплавных композиций карбидных, оксидных, нитридных, сульфидных нанопорошков.

С физико-неорганической методологией были связаны даже доклады аналитической направленности. Для реализации гигантского комбинационного рассеяния членом-корреспондентом РАН Е.А.Гудилиным (МГУ) был использован *метод магнетронного напыления* с химическим синтезом наночастиц серебра на наноструктурированные подложки, а член-корреспондент РАН В.Л.Столярова (СПбГУ) использовала метод *высокотемпературной масс-спектрометрии* для исследования испарения и термодинамических свойств многокомпонентных борсиликатных систем.

Активно используются подходы физико-неорганической химии при разрешении трудностей, возникающих на пути перехода от материала к устройствам. Член-корреспондент РАН В.Л.Ко-

жевников (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН) в своем докладе "Мембранная технология парциального окисления метана" сообщил о создании высокоэффективного реактора, центральной частью которого являются керамические *мембраны со смешанной электронно-ионной проводимостью*.

А *экстракционно-пиролитический метод* синтеза пленок функциональных оксидных материалов, предложенный членом-корреспондентом РАН А.И.Холькиным (ИОНХ им. Н.Курианова РАН), оказался перспективным для получения ВТСП, сегнетоэлектриков, пленок оксида олова как газовых сенсоров, ферритов кобальта — как катодов и анодов литиевых источников тока.

Далее для краткости перечислим только тематику устных докладов, связанных с идеологией и методологией физико-неорганической химии: "Обменные *механохимические* реакции для получения дисперсных керамических материалов"; "Синтез нанофаз в металлополимерных композициях при *ударно-волновом воздействии*"; "Исследования получения карбида кремния в *электротермическом кипящем слое*"; "Получение наноразмерных частиц методом *электроискрового диспергирования* металлов в жидких средах"; "*Детонационный* синтез наноалмаза" и многие другие. Даже этого простого перечисления достаточно, чтобы убедиться самому, а главное, убедить читателя во все усиливающейся тенденции и перспективности подходов физико-неорганической химии. Особо следует подчеркнуть ее перспективность для синтеза функциональных материалов.

В нашем институте — Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского Национальной академии наук Украины — лишь за последние 1–2 года [2] реализован метод инициирования и контролируемого проведения физико-химических процессов путем организации реакционной зоны в неравновесных условиях действием *ближнего оптического поля* на острие наноиголки или *искровых разрядов* на поверхности металлов (чл.-корр. НАНУ В.М.Огенко).

Предложен новый способ не только синтеза и стабилизации наночастиц полупроводниковых сульфидов металлов в нанореакторах термотропных ионных жидких кристаллов, но, главное, и создания на их базе стеклообразных фотореактивных материалов со сверхбыстрой лазерной *записью голографической информации* (д.х.н. Т.А.Мирная).

Разработаны методы синтеза липофильных координационных соединений молибдена, меди и других металлов, активных в *трибологических условиях* для проникновения из смазочной композиции в металлическую матрицу зоны трения на глубину до 700 нм и формирующих противоизносное покрытие (чл.-корр. НАНУ В.И.Пехньо).

Впервые созданы многослойные композиты ферромагнетиков $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и сегнетоэлектриков $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$, в которых проявляются *эффекты взаимного влияния электрической и магнитной подсистем*, что открывает широкие возможности для разработки новых функциональных материалов (академик НАНУ А.Г.Белоус).

На основе *электрохимической прививки и преобразования* фталоцианиновых комплексов ряда металлов в тонких слоях на поверхности оксидов титана, вольфрама, циркония созданы фоточувствительные каталитически активные композиты для преобразования энергии, оптических и электрохимических сенсоров (д.х.н. Г.Я.Колбасов).

Разработан новый метод *синтеза в солевых расплавах* неметаллических электродных наноматериалов на основе SnO_2, допированных оксидами переходных металлов, перспективных в качестве высокочувствительных сенсоров (д.х.н. Э.В.Панов).

Таким образом, развитие концепций (идеологических и методологических) физико-неорганической химии не только уже привело к синтезу новых крайне важных соединений и материалов, но и сулит в ближайшем будущем создание функциональных материалов приемами атомно-молекулярной (НАНО) физико-неорганической сборки.

1. *Материалы* XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -Волгоград, Россия, 25–30 сент. 2011 г.: Тез. докл. -Т. 3, ИУНЛ ВолгГТУ.
2. *Международная* конференция "Прикладная физико-неорганическая химия". -Севастополь, Украина, 2–7 окт. 2011 г.: Тез.докл.
3. *Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1981. -**7**, № 11. -С. 1132—1138.
4. *Информационный* бюллетень ФНМ "Нанометр". -2011. -№ 11(63).

УДК 546.05 + 541.183

Е.О.Куделко, Т.В.Мальцева, В.Н.Беляков

АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРАТОВ СОСТАВА $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M — Zr, Ti, Sn

Исследована сорбция оксигидратами состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ и рассчитаны величины коэффициентов распределения анионов Cr(VI) и As(V). Найдено, что при поглощении из кислых сред коэффициенты распределения находятся в интервале 3—$10 \cdot 10^3$. В щелочных средах наблюдается падение селективности. Величины максимальной адсорбции ионов Cr(VI), As(V) снижаются как минимум в три раза. Из полученных зависимостей ионной проводимости от объемной концентрации анионов Cr(VI), As(V) рассчитаны величины заряда и определены ионные формы поглощенных ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Оксианионы мышьяка и хрома являются токсичными, хорошо растворимыми и легкоподвижными анионами в водной среде. Попадание, накопление и распространение таких соединений в окружающей среде является опасным для живых организмов. Выброс сточных вод с примесями элементов Cr, As и их соединений строго регламентируется нормативами по их содержанию в сточных водах и отходах промышленных предприятий. Следует отметить, что соединения мышьяка содержатся и в подземных водах, используемых зачастую в качестве питьевой воды. Методы удаления мышьяксодержащих соединений из воды рассмотрены в некоторых обзорах [1, 2]. Исследования по удалению оксианионов хрома из водных растворов как природными [3], так и синтезированными [4] сорбентами в основном связаны с актуальностью утилизации промывных вод гальванических предприятий.

Эффективность применения сорбционных технологий для извлечения токсичных или ценных компонентов определяется прежде всего поглотительными и селективными свойствами материалов, которые используются в качестве сорбентов. В последнее время как перспективные сорбенты рассматриваются неорганические оксидные гидратированные материалы. Показано, что такие соединения могут поглощать как катионы, так и анионы в зависимости от pH среды [5].

Целью данного исследования было изучение анионообменных свойств оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, где M — Zr, Ti, Sn, по отношению к оксианионам Cr(VI) и As(V) из растворов с pH 2.5 и 9.4—10.5. В задачи исследования входило изучение ионной проводимости оксигидратных материалов в зависимости от величины поглощения анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оксигидратные сорбционные материалы получали из монокомпонентных (индивидуальный) и бикомпонентных (бинарные) растворов солей через стадию гелеобразования с последующей термообработкой. Для синтеза бинарных оксигидратов золь–гель методом использовали растворы, содержащие 1 М солей $AlCl_3$, $ZrO(NO_3)_2$, $SnCl_4$ или $TiCl_4$, с применением гелеобразователей. Для получения бинарных оксигидратов на основе оксидов алюминия и циркония использовали разные исходные соли циркония (образец $Zr_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$* был получен с применением $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, а $Zr_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$** — $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). Для гелеобразования в реакционную смесь добавляли растворы уротропина (2 М) и мочевины (6 М). Синтез проводили следующим образом: растворы исходных веществ в молярном соотношении 1:1 помещали в реактор, добавляли гелеобразующие компоненты, интенсивно перемешивали, а после этого оставляли до образования геля. Полученный гель выдерживали в течение 5 сут, а затем разделяли на куски и отмывали от примесей солей дистиллированной водой. Для удаления воды использовали азеотропную сушку геля

© Е.О.Куделко, Т.В.Мальцева, В.Н.Беляков, 2012

в растворе бензола (термообработка при 70 °С). Полученные гранулы сорбционных материалов промывали дистиллированной водой до нейтрального значения промывных вод и досушивали на воздухе при комнатной температуре. Для сорбционных экспериментов отбиралась фракция 0.25—0.5 мм.

Для установления химического состава индивидуальных и бинарных оксигидратных материалов их сплавляли с K_2CO_3 или Na_2CO_3, а потом определяемые металлы выщелачивали соляной и азотной кислотами. При проведении количественного анализа содержание титана в пробах определяли колориметрически, а алюминия, циркония и олова — титриметрически с Трилоном Б.

Кривые потери массы воды DTA и TG оксигидратов записывали на приборе Derivatograph Q-1500 D (система Паули–Паули–Эрдей) при скорости нагрева 5 °С/мин. По TG-кривым рассчитывали содержание связанной воды. Удельную поверхность $S_{уд}$ и параметры пористой структуры определяли методом термической десорбции азота (ТДА) с помощью прибора Autosorb-6B.

Для получения зависимостей удельного заряда поверхности от pH использовали метод потенциометрического титрования. Навески сорбентов 0.5 г заливали 50 см^3 раствора 0.12 М KNO_3 с начальными значениями pH, установленными путем добавления 0.05 М HNO_3 или 0.05 М KOH. После перемешивания при температуре 18 °С и установления ионообменного равновесия измеряли равновесные значения pH растворов с помощью иономера И-160 М. Величины поверхностной плотности положительно и отрицательно заряженных OH-групп $X(–SOH_2^+)$, $X(–SO^-)$ рассчитывали как концентрацию поглощенной оксигидратом кислоты (щелочи) на единицу веса оксигидрата.

Удельный заряд поверхности рассчитывали по формуле:

$$\sigma = F\cdot(X_1 - X_2)\cdot S^{-1}, \quad (1)$$

где σ — удельный заряд поверхности, Кл·м$^{-2}$; F — число Фарадея; S — удельная поверхность, м^2·г$^{-1}$,

$$X_1 = X(–SOH_2^+) = (10^{-pH_1} - 10^{-pH_2})\cdot V\cdot G^{-}; \quad (2)$$

$$X_2 = (–SO^-) = (10^{-pOH_1} - 10^{-pOH_2})\cdot V\cdot G^{-1}, \quad (3)$$

где pH_1 (pOH_1) — исходное и pH_2 (pOH_2) — конечное (равновесное) значения pH (pOH) раствора; G — навеска адсорбента, г; V — объем раствора, см^3.

Значением pH ТНЗ считали точку пересечения полученной зависимости с осью абсцисс. Эффективную величину максимальной плотности положительно заряженных групп на поверхности определяли потенциометрическим титрованием при исходном значении pH в области 1.9—2.2.

Адсорбцию ионов Cr(VI) и As(V) из 10^{-5}–10^{-3} М растворов $K_2Cr_2O_7$ и NaH_2AsO_4 исследовали при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100. В исходных растворах предварительно задавали значения pH: 2.5 или 10.5 (9.4 для ионов As(V)), добавляя 1 М растворы KOH (NaOH) или HCl. Исходную и равновесную величины pH растворов измеряли при помощи лабораторного иономера И-160 М. Анализ исходных и равновесных (после сорбции) растворов на содержание ионов Cr(VI) и As(V) проводили с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии. В опытах со щелочными растворами использовали также спектрофотометрический метод анализа при длине волны $\lambda(CrO_4^{2-}) = 363$ нм. Коэффициент распределения рассчитывали в соответствии с уравнением [6]:

$$K_d = \frac{\overline{C_i}}{C_i}, \quad (4)$$

где $\overline{C_i}$ — содержание ионов в фазе оксигидрата, моль·г$^{-1}$; C_i — содержание ионов в равновесном растворе, моль·мл$^{-1}$.

Кинетику поглощения ионов Cr(VI) изучали по адсорбции из 0.001 М раствора хромата калия. С помощью полученных кинетических кривых определяли время полуобмена ($t_{0.5}$, с) и рассчитывали коэффициенты диффузии $\overline{D}$ по уравнению [6]:

$$\overline{D} = 0.03\,\frac{d^2}{4t_{0.5}}, \quad (5)$$

где $t_{0.5}$ — время полуобмена, с; d — диаметр частиц оксигидрата, м.

Для определения удельной электропроводности оксигидратов их насыщали ионами из 0.001 М $K_2Cr_2O_7$, NaH_2AsO_4. После установления сорбционного равновесия оксигидрат отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, погружали в ячейку с титан-платинированными электродами и измеряли сопротивление, используя потенциостат AUTOLAB с Frequency response analyzer на переменном токе в диапазоне частот от 10 до 100 000 Гц. Удельное сопротивление системы

Таблица 1

Сорбционно-структурные характеристики оксигидратов

Оксигидрат	$S_{БЭТ}$, $м^2 \cdot г^{-1}$		$V_{микропор}$	$V_{пор}$	$<r_{пор}>$	$<r_{микропор}>$
	150 °C	190 °C	$см^3 \cdot г^{-1}$		Å	
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	—	385	0.18	0.16	13.2	8.4
$Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 2H_2O$	315	—	0.10	0.12	10.9	8.4
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 4H_2O$**	114	—	0.04	0.05	11.4	8.1
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 4H_2O$*	290	345	0.12	0.14	10.7	8.3
$Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot 1H_2O$	272	427	0.13	0.17	12.9	18.7

оксигидрат—раствор (Ом) пересчитывали в удельную проводимость ($См \cdot м^{-1}$) по формуле:

$$\sigma = C/R_{изм} \cdot 100 , \qquad (6)$$

где C = 0.45, $см^{-1}$ — постоянная ячейки; $R_{изм}$ — измеренное сопротивление, Ом.

В табл. 1 приведены сорбционно-структурные характеристики бинарных оксигидратов. Все они характеризуются высокой долей микропор и близкими величинами преобладающего радиуса пор в области 1 нм. При изучении адсорбции и десорбции азота на бинарных оксигидратах было обнаружено, что увеличение температуры активации образцов перед снятием изотерм приводит к увеличению рассчитанной величины удельной поверхности. Это связано, по-видимому, с большой концентрацией структурной и хемосорбированной воды, для полного удаления которой требуется еще более высокая температура. Изменение величины удельной поверхности в диапазоне температур 150—190 °C составляет 30—40 %.

Величины содержания связанной воды в образцах оксигидратов (рис. 1) по данным термограмм и химического анализа, приведенным в табл. 2, находятся в хорошем соответствии.

Анализ полученных данных показывает сходство TG-кривых потери веса для образцов $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$ и $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$, а также одинаковое количество содержащейся связанной воды. Аналогичное поведение наблюдается и для материалов $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$*. Схожесть термического поведения оксигидратов свидетельствует о подобии строения и образующихся химических связей для полимерных структур $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$ и $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$ (термостойкость до 350 °C); а также $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$* (термостойкость до 500 °C). Исходя из полученных результатов дифференциально-термического анализа можно также сделать вывод о высокой концентрации связанной воды в оксигидратах.

Как известно, на зарядовую селективность поглощения ионов оксигидратными ионообменными материалами из растворов с нейтральным значением pH влияет положение точки нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ [7]. Все бинарные оксигидраты по положению точки нулевого заряда могут быть отнесены к анионообменным материалам (рис. 2, табл. 3). Характер зависимостей величины заряда поверхности бинарных оксигидратов от pH

Таблица 2

Содержание структурной воды (%): химический и термический анализ

Оксигидрат	Химический анализ	ДТА
$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	35	34
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 4H_2O$**	39	41
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 4H_2O$*	39	41
$Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot 2H_2O$	32	32
$TiO_2 \cdot 2H_2O$	33	35
$Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot 1H_2O$	32	33

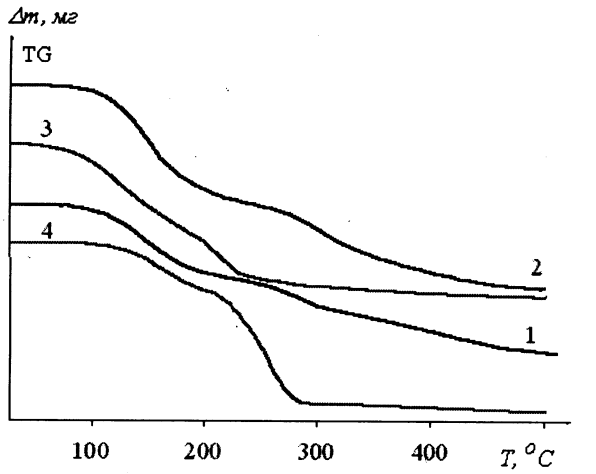


Рис. 1. TG-кривые оксигидратов: *1* — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; *2* — $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$*; *3* — $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y \cdot nH_2O$; *4* — $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$.

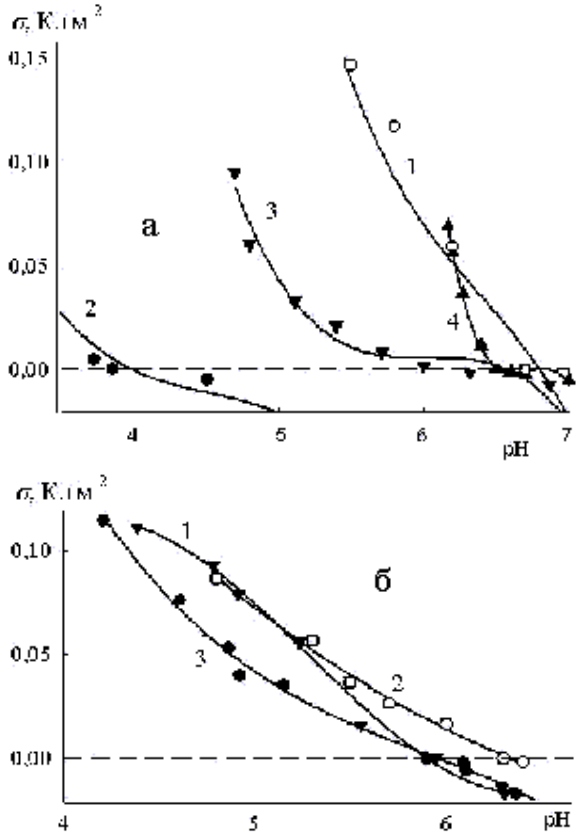


Рис. 2. Зависимости заряда поверхности индивидуальных (*а*) и содержащих Al_2O_3 (*б*) оксигидратов $M_xAl_{1-x}O_y{\cdot}nH_2O$ от равновесной величины pH раствора, M: *1* — Zr; *2* — Sn; *3* — Ti; *4* — Al.

обусловлен, по-видимому, высокой концентрацией структурной и хемосорбированной воды в изучаемых оксигидратах.

На это указывает, прежде всего, непрерывное изменение емкости двойного электрического слоя ($\delta\sigma/\delta$pH) по мере отклонения pH от pH ТНЗ, как если бы титровалась поверхность с несколькими различными значениями pH протонирования. Вероятно, по мере увеличения потенциала поверхности (величины отклонения pH от pH ТНЗ) возрастает степень взаимодействия однозарядных ионов с поверхностными группами при постепенном уменьшении количества молекул воды между поверхностной группой и адсорбирующимся ионом. По отношению к однозарядным анионам Cl^-, как следует из кривых потенциометрического титрования в области равновесных значений pH 4—6, бинарные оксигидраты проявляют сходные адсорбционные свойства. Величина коэффициента распределения анионов Cl^-, рассчитанная из изменения величины pH и равновесной концентрации HCl, составляет $4{\cdot}10^3$ для бинарного оксигидрата $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y{\cdot}1H_2O$ и $1{\cdot}10^4$ — для оксигидратов $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}4H_2O$* и $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}2H_2O$. Так как анализ растворов на содержание ионов Cl^- не проводили, приведенный расчет является гипотетическим. В табл. 3 представлены предельные значения анионообменной емкости, величины концентрации поверхностных групп и pH ТНЗ.

Т а б л и ц а 3

Предельные значения анионообменной емкости, удельная поверхность, величины концентрации поверхностных групп и pH ТНЗ

Оксигидрат	$X(SOH_2^+)$, ммоль·г$^{-1}$	$S_д$, м^2·г$^{-1}$ (150 °C)	N_S, нм$^{-2}$	pH ТНЗ
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}4H_2O$**	0.8	114	4	6.1
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}4H_2O$*	0.7	290	2	6.0
$Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}2H_2O$	0.7	315	1	5.9
$Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y{\cdot}1H_2O$	0.6	272	1	6.3

На рис. 3 приведены зависимости поглощения анионов Cr(VI) бинарными оксигидратами из растворов $K_2Cr_2O_7$ с исходной величиной pH 2.5 от логарифма концентрации равновесного раствора. При поглощении анионов хрома из щелочных сред для оксигидратов были обнаружены более высокие значения коэффициентов распределения в диапазоне равновесных концентраций $C<1{\cdot}10^{-4}$ M, которые, вероятно, могут относиться к поверхностному комплексообразованию при сдвиге равновесных значений pH в область более низких значений. Это подтверждается наблюдаемыми значениями равновесной величины pH растворов.

Рассчитанные величины коэффициентов распределения ионов Cr(VI) и величины коэффициентов диффузии ионов, полученные из кинетических зависимостей, представлены в табл. 4. Коэффициенты распределения ионов Cr(VI) при поглощении из кислых растворов бинарными оксигидратами находятся в достаточно широком диапазоне, что указывает на некоторые функциональные отличия полученных композиционных бинарных оксигидратов. Коэффициенты диффузии ионов Cr(VI) соответствуют значению $0.1{\cdot}10^{11}$ м$^2{\cdot}$с$^{-1}$ для всех бинарных оксигидратов.

Известно [8], что в кислой среде хромат-ион переходит в бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$, а под действием щелочи бихромат-ион превращается в хромат-ион CrO_4^{2-}. При pH>6.0 преобладающей формой ионов является хромат-ион CrO_4^{2-}. В диапазоне кислотности pH 2.0—6.0 ионные формы $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$ находятся в растворе в равновесии.

Схема образования заряда поверхности оксигидратов может быть представлена реакциями протонирования и депротонирования поверхности ≡ S:

$$\equiv SOH_2^+ \rightleftharpoons \equiv S\text{–}OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv SO^- + H^+, \quad (7)$$

где $\equiv SOH_2^+$, ≡ S–OH, $\equiv SO^-$ — протонированные, нейтральные и депротонированные поверхностные группы. В условиях кислой среды поверхность оксигидратов протонирована и имеет положительный заряд, в условиях щелочной среды гидроксильные группы депротонированы и поверхность приобретает отрицательный заряд.

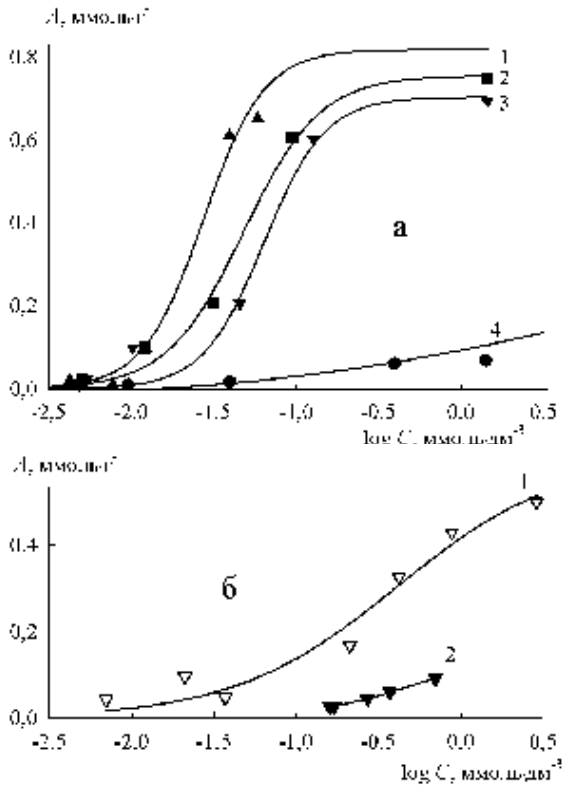


Рис. 3. *а* — Зависимости поглощения анионов Cr(VI) оксигидратами $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}nH_2O$** (*1*), $Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}nH_2O$* (*2*), $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}nH_2O$ (*3*), $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y{\cdot}nH_2O$ (*4*), $Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ (*5*) при поглощении из кислых растворов; *б* — анионов As(V) оксигидратом $Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}nH_2O$ из кислых (*1*) и щелочных (*2*) растворов от логарифма концентрации равновесного раствора.

Т а б л и ц а 4

Исходные и равновесные значения pH растворов, коэффициенты распределения и диффузии адсорбированных ионов Cr(VI)

Оксигидрат	pH_1	pH_2	$K_d{\cdot}10^3$	$\overline{D}{\cdot}10^{11}$, $м^2{\cdot}с^{-1}$
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}4H_2O$**	2.5	3–4	13	0.1
	10.5	5–6	28	0.1
$Zr_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}3H_2O$*	2.5	3	7	—
	10.5	5–7	15	0.1
$Sn_{0.7}Al_{0.3}O_y{\cdot}2H_2O$	2.5	3	5	0.1
	10.5	5–7	11	0.1
$Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y{\cdot}1H_2O$	2.5	2	0.1	0.1
	10.5	7–8	0.2	0.1

При поглощении из щелочного раствора некоторая доля сорбционной емкости приходится на катионы раствора, так как при pH 10.5 преобладает отрицательный заряд поверхности в соответствии со значениями точки нулевого заряда (pH ТНЗ), установленными для изучаемых оксигидратов. Результирующее изменение величины pH подтверждает предположение о значительном поглощении катионов раствора при исходном значении pH 10.5.

Зависимости адсорбции ионов As(V) от логарифма концентрации равновесного раствора при поглощении из кислых и щелочных растворов также приведены на рис. 3. Рассчитанные коэффициенты распределения для ионов As(V) при поглощении из кислых растворов составляют $6.2{\cdot}10^3$, из щелочных — $0.2{\cdot}10^3$.

С использованием величины коэффициента диффузии $\overline{D}$ из уравнений Нернста–Эйнштейна и общего уравнения электропроводности были рассчитаны теоретические зависимости проводимости оксигидратов от объемной концентрации поглощенных ионов для *z* 1 и 2 (рис. 4). Экспериментальные точки, полученные для различных значений исходной pH раствора, позволяют сделать вывод о преимущественной форме, в которой происходит поглощение ионов, а именно, однозарядной формы в случае поглощения из кислых растворов ($HCrO_4^-$) и двухзарядной (CrO_4^{2-}) — из щелочных.

Величина проводимости оксигидрата $Sn_{0.7}$-

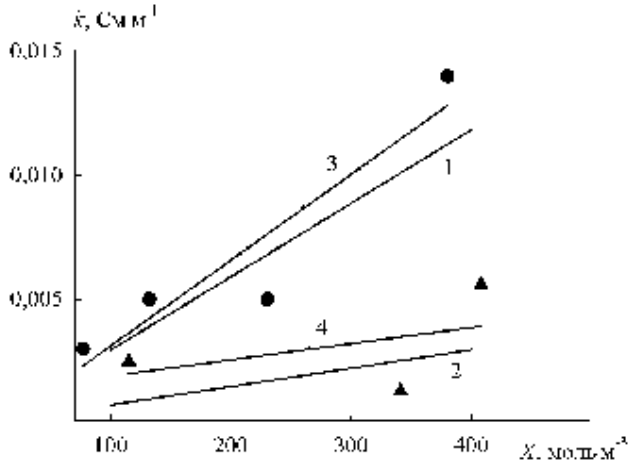


Рис. 4. Зависимости проводимости оксигидратов $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ после поглощения ионов Cr(VI) из растворов с pH 10.5 (*1*, *3*) и 2.5 (*2*, *4*): теоретические для $z=1$ (*2*), $z=2$ (*1*) и экспериментальные (*3*, *4*).

$Al_{0.3}O_y \cdot 2H_2O$ после поглощения из 0.002 М растворов NaH_2AsO_4 при переходе от щелочных растворов к кислым уменьшается от 0.008 до 0.003 См·м$^{-1}$, что также указывает на изменение преобладающей адсорбирующейся формы из $HAsO_4^{2-}$ в $H_2AsO_4^-$.

Таким образом, показано, что предложенный метод синтеза приводит к получению гидратированных сорбентов, способных поглощать анионы металлов Cr(VI), As(V) в широком диапазоне pH (2.5—10.5). Методом ДТА установлено, что в состав бинарных оксигидратов входит 30—40 % связанной воды. В результате анализа зависимостей ионной проводимости оксигидратов от сорбционных характеристик было установлено, что форма и заряд адсорбированного иона влияет на проводящие характеристики оксигидратных материалов. При этом проводящие свойства материалов сохраняются достаточными для использования таких материалов в электростимулированных методах, а именно, в электродеионизационном методе очистки воды.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбцію та розраховано величини коефіцієнтів розподілу аніонів Cr(VI) та As(V) оксигідратів складу $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M — Zr, Ti, Sn. Знайдено, що при поглинанні з кислих середовищ коефіцієнти розподілу знаходяться в інтервалі 3—$10 \cdot 10^3$. У лужних середовищах спостерігається зменшення селективності. Величини максимальної адсорбції іонів Cr(VI), As(V) знижуються як мінімум у три рази. З отриманих залежностей іонної провідності від об'ємної концентрації аніонів Cr(VI), As(V) розраховано величини заряду і визначено іонні форми поглинених іонів.

SUMMARY. The sorption and distribution coefficients for anions Cr(VI) and As(V) of (hydr)oxides $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ was studied. It was found that adsorption from acidic media is in the range 3—$10 \cdot 10^3$. In alkaline media there is a decline of selectivity. The adsorption capacity values for Cr(VI), As(V) are reduced at least for three times at alkaline conditions. It was calculated the values of charge and ionic forms and adsorbed ions from obtained dependences of the ionic conductivity and the concentration of anions Cr(VI), As(V).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aruldoss A.J.* // Water Science Technol. -1999. -**40**, № 2. -P. 69—76.
2. *Kiem B.Vu, Kaminski M.D., Nunez L.* // Chem. Eng. Division. -2003. -P. 1—43.
3. *Baran A., Bicak E., Baysal S.,Onal S.* // Bioresource Technol. -2006. -**98**. - P. 661-665.
4. *Deliyanni E.A., Peleka E.N., Matis K.A.* // J. Hazardous Materials. -2009. -**172**, № 2–3. -P. 550—558.
5. *Lefevre G., Kneppers J., Fedoroff M.* // J. Colloid and Interface Science. -2008. -**327**. -P. 15—20.
6. *Helfferich F.* Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill Book Company, 1962.
7. *Clearfield A.* // Chem. Rev. -1988. -**88**, № l. -P. 125—148.
8. *Хомченко Г.П., Цитович И.К.* Неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1987.

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

Поступила 05.07.2011

.

УДК 546.43’ 723 – 36: 544.23.022.246

Е.Д.Соловьева, Е.В.Пашкова, А.Г.Белоус

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛЮМБИТА

Исследовано влияние модифицирования на свойства и фазовые превращения при синтезе $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ М-типа. Показано, что замещение $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Si^{4+}$ способствует уменьшению размера частиц, снижению температуры ферритизации, существенному снижению коэрцитивной силы (H_c) и увеличению намагниченности (M_s) ГФБ.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время возрос интерес исследователей к нанодисперсному гексаферриту бария со структурой магнетоплюмбита (ГФБ М-типа). Это обусловлено высокими значениями коэрцитивной силы (H_c) и остаточной индукции (B_r). Поэтому гексаферрит бария широко применяется для производства постоянных магнитов [1—3], систем высокоплотной записи и хранения информации [4—5], различных современных СВЧ-устройств [6]. Отмечена также перспективность ГФБ для изготовления поглотителей электромагнитной энергии в диапазоне сверхвысоких частот [7—9] и для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [10, 11]. В зависимости от области применения гексаферрита бария требования к величине коэрцитивной силы (H_c) существенно различаются : для постоянных магнитов требуется величина коэрцитивной силы от 635–480 кА/м и более, для магнитной записи — 210–280 кА/м, а для медицины — минимальные значения. При этом магнитный момент (M_s) независимо от области применения ГФБ должен быть высоким. Одним из возможных путей решения этой задачи может быть замещение ионов Fe^{3+} по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+} + Me^{4+}$, где Me^{2+} и Me^{4+} — ферромагнитный и немагнитный ионы соответственно [12—14]. Такое замещение обеспечивает выполнение условия электронейтральности и может влиять на величину коэрцитивной силы и магнитного момента.

Структура ГФБ М-типа состоит из кубического блока *S*, имеющего структуру шпинели, и гексагонального блока *R*, содержащего ионы бария Ba^{2+}. Гексагональная элементарная ячейка такой структуры состоит из десяти слоев ионов кислорода O^{2-}. В ней ионы железа Fe^{3+} занимают пять различных кристаллографических позиций: тетраэдрическую ($4f_1$), октаэдрические ($12k$, $2a$, $4f_2$) и позицию, образованную пятью ионами кислорода с центрами при вершинах тригональной бипирамиды ($2b$) [15]. В магнитно упорядоченном состоянии спины молекулы ГФБ ($BaFe_{12}O_{19}$) в позициях $12k$, $2a$, $2b$ направлены параллельно оси легкого намагничивания, в то время как в позициях $4f_1$ и $4f_2$ — антипараллельно [16]. Результирующая намагниченность ГФБ определяется антиферромагнитным упорядочением магнитных ионов Fe^{3+}, то есть зависит от катионного распределения ферромагнитных ионов по неэквивалентным позициям (подрешеткам) ГФБ [2, 17]:

$$M_s = M_s(12k + 2a + 2b) - M_s(4f_1 + 4f_2) .$$

На распределение катионов в ферритах существенное влияние оказывают не только условия их синтеза, но и природа модифицирующих добавок. В данной работе в качестве модифицирующих добавок выбрана комбинация ионов (Co^{2+} + $+Si^{4+}$), которые частично замещали ионы Fe^{3+}. Выбор модифицирующих добавок был сделан на основе результатов исследований авторов работ [12—18] с учетом стерического фактора и электронного строения иона Si^{4+}.

Цель данной работы — исследование влияния модифицирования на фазовые превращения и свойства $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ М-типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов использовали растворы нитратов железа (III), бария (II) и кобальта (II), а также 100 %-й раствор тетраэтоксилана марки ч.д.а. Осадки получали методом последовательного соосаждения из водных растворов солей. На предварительно соосажденные гидроксиды железа (III) и кремния (IV) соосаждали карбонаты бария (II) и

© Е.Д.Соловьева, Е.В.Пашкова, А.Г.Белоус , 2012

кобальта (II). Гидроксиды железа и кремния осаждали водным раствором NH_4OH при постоянном контролируемом pH 4.3, после чего осадки тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов аммония. Карбонаты бария и кобальта осаждали раствором Na_2CO_3 при pH 9. Контроль pH проводили с помощью иономера И-160МИ с точностью ± 0.05, а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 ч. Затем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^-, а после этого прокаливали в камерной печи в интервале температур 923—1373 К с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Исследовали образцы составов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ (x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5).

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и полнопрофильного анализа Ритвельда на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [19]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры образцов были рассчитаны на основании результатов РФА.

Размер частиц ГФБ оценивали по уширению рентгеновских рефлексов 110 и 220. В качестве эталона использовали ГФБ, прокаленный при температуре 1673 К в течение 5 ч. Линейное уширение линий β вычисляли по формуле $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b. Размер частиц рассчитывали по формуле Шерера [3]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}\cdot\cos(\theta_{hkl})}.$$

Мессбауэровские спектры (МС) получали на спектрометре динамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источников γ-квантов использовали ^{57}Co в матрице Cr. Измерение выполняли при комнатной температуре. Калибровку шкалы скоростей проводили по положению линий поглощения α-Fe. Компьютерную обработку спектров выполняли с использованием программы Univvem-2, реализующей метод наименьших квадратов. При аппроксимации спектров суммы секстетов зеемановского расщепления допускалось попарное равенство интенсивностей

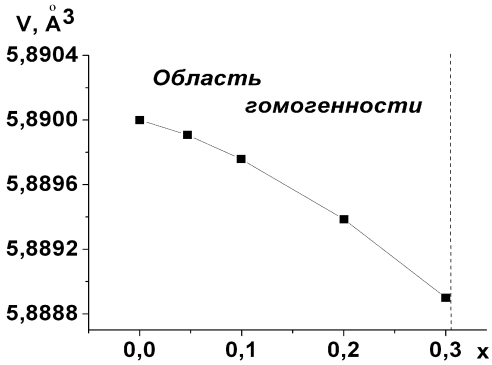


Рис. 1. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$, прокаленных при 1273 К.

линий 1–6, 2–5, 3–4 и полуширин всех линий секстетов. Магнитные свойства порошков ГФБ определяли на баллистическом магнитометре при комнатной температуре в диапазоне полей H = 0—10 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты рентгенофазового анализа образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ (x=0—0.5), прокаленных в интервале температур 923—1373 К, приведены в табл. 1. Как видно, температура начала ферритобразования для чистого ГФБ (x=0) и модифицированных (x 0.1, 0.3 и 0.5) образцов составляет 1023 и 973 К, а однофазность достигается при температурах 1273 и 1173 К соответственно. Это указывает на то, что модифицирование ГФБ Co^{2+} и Si^{4+} способствует ускорению образования конечного продукта, что обусловлено, вероятно, уменьшением размера частиц при увеличении концентрации модифицирующих добавок (x):

x	0	0.005	0.01	0.03	0.05	0.1	0.3	0.5
d, нм	66.1	51	44.55	42.62	39.02	37.8	36.9	38.52

Уменьшение размеров частиц связано с образованием защитной оболочки вокруг частиц из слоя SiO_2, обусловленной частичной сегрегацией SiO_2 на границе зерен [20]. Это придает частицам устойчивость к самопроизвольной агрегации и замедляет рост частиц с повышением температуры. На основании приведенных результатов РФА (табл. 1) видно, что при температуре прокаливания 1273 К образцы в интервале x = 0—0.3 являются однофазными и характеризуются гексагональной структурой М-типа (структура магнетоплюмбита, пр.гр. $P6_3/mmc$). С увеличением x>0.3, кроме фазы ГФБ, появляются следы второй фазы $BaFe_{18}O_{27}$ с гексагональной структурой W-типа. На рис. 1 представлена концен-

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm g}$, прокаленных при различных температурах

Образец	923 К	973 К	1023 К	1073 К	1173 К	1273 К	1373 К
1 (x=0)	$BaCO_3$ (57.00 %), α-Fe_2O_3 (43.00 %)	$BaCO_3$ (22.00 %), α-Fe_2O_3 (78.00 %)	$BaFe_2O_4$ (12.0 %), α-Fe_2O_3 (59.00 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (29.00 %)	α-Fe_2O_3 (35.6 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (64.4 %)	α-Fe_2O_3 (9.00 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (91.00 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100%)
2 (x=0.1)	$BaCO_3$ (58.63 %), α-Fe_2O_3 (41.37 %)	$BaCO_3$ (15.65 %), $BaFe_2O_4$ (12.32 %), α-Fe_2O_3 (38.44 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (33.63 %)	$BaFe_2O_4$ (18.0 %), α-Fe_2O_3 (15.53 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (66.47 %)	$BaFe_2O_4$ (17.43 %), α-Fe_2O_3 (15.29 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (67.28 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)
3 (x=0.3)	$BaCO_3$ (37.5 %), α-Fe_2O_3 (62.5 %)	$BaCO_3$ (28.46 %), α-Fe_2O_3 (56.32 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (15.22 %)	$BaFe_2O_4$ (9.17 %), α-Fe_2O_3 (33.94 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (56.89 %)	$BaFe_2O_4$ (7.7 %), α-Fe_2O_3 (30.88 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (61.42 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)
4 (x=0.5)	$BaCO_3$ (46.6 %) α-Fe_2O_3 (56.4 %)	$BaCO_3$ (33.23 %) α-Fe_2O_3 (47.45 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (19.32 %)	α-Fe_2O_3 (39.8 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (60.2 %)	α-Fe_2O_3 (37.74 %), $BaFe_{12}O_{19}$ (62.26 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (100 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (82.89 %), $BaFe_{18}O_{27}$ (17.11 %)	$BaFe_{12}O_{19}$ (58.85 %), $BaFe_{18}O_{27}$ (41.15 %)

трационная зависимость объема кристаллической решетки (V) образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$. Как видно, в области гомогенности (x = 0–0.3) наблюдается уменьшение V модифицированных ГФБ при замещении ионов $Fe^{3+}_{к.ч.\,6,\,HS}$ (r = 0.645 Å) на ионы Co^{2+} и Si^{4+} ($\tilde{r}$ = 0.567 Å), что соответствует правилу Вегарда. Это указывает на образование твердых растворов замещения.

Для однофазных образцов исследовали мессбауэровские спектры (МС). В табл. 2 представлены зависимости относительных площадей компонент МС в неэквивалентных позициях $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ от степени замещения ионов Fe^{3+}. Как следует из табл. 2, при замещении $2Fe^{3+}$ на $Co^{2+}+Si^{4+}$ наблюдается уменьшение площадей компонент $4f_1$ и $12k$ в интервале $0<x\le 0.3$ и $4f_2$ — в интервале $0<x\le 0.1$. Это указывает на уменьшение концентрации ионов Fe^{3+} в этих позициях и на

Т а б л и ц а 2

Относительные площади компонент МС (S, %) в неэквивалентных позициях $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm g}$ в зависимости от степени замещения (x)

x	S, %				
	$12k$	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$
0	52.4	9.1	3	23.4	12.1
0.1	50.2	16.2	4.5	19.8	9.3
0.3	46.1	20.4	4.4	17.6	11.5

заселенность в них ионов Si^{4+} и Co^{2+}.

Известно [21], что при образовании связей для кремния характерна sp^3-гибридизация с образованием четырех равноценных гибридных sp^3-орбиталей, ориентированных в пространстве к четырем

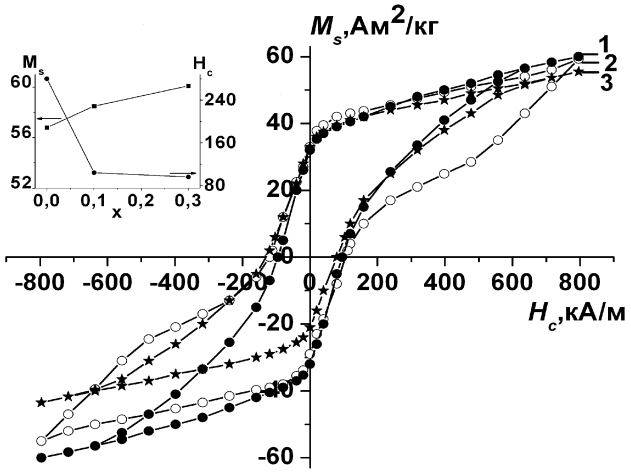


Рис. 2. Магнитные характеристики образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$, прокаленных при температуре 1273 К: *1, 3* — x=0.3; *2* — x=0.1.

вершинам правильного тетраэдра. Поэтому для кремния логично заселение тетраэдрической позиции $4f_1$. Заселяя эту позицию, ионы Si^{4+}, вероятно, вытесняют ионы Fe^{3+} в октаэдрические позиции 2*a* в интервале $0<x\leq 0.3$, 2*b* — в интервале $0<x\leq 0.1$ и $4f_2$ — в интервале $0.1\leq x\leq 0.3$ (табл. 2). Ионы Co^{2+} вследствие d^2sp^3-гибридизации предпочитают октаэдрическую координацию и могут заселять позицию 12*k* [22].

Результаты исследования магнитных характеристик образцов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ (x 0, 0.1 и 0.3) представлены на рис. 2. Видно, что коэрцитивная сила (H_c) образцов с увеличением x уменьшается и равняется 378, 104 и 96 кА/м для x 0, 0.1 и 0.3 соответственно. При этом магнитный момент указанных выше образцов увеличивается и составляет 43.7, 49.5 и 60.1 кА/м^2 соответственно (рис. 2, вставка).

Результирующий магнитный момент ГФБ определяется разницей между суммой магнитных моментов ионов в позициях 12*k*, 2*a*, 2*b* и в позициях $4f_1$, $4f_2$ [15] в соответствии с уравнением [2]:

$$M_S = M_S(\overrightarrow{12k} + \overrightarrow{2a} + \overrightarrow{2b}) - M_S(\overleftarrow{4f_1} + \overleftarrow{4f_2}) .$$

В связи с этим увеличение намагниченности модифицированных ГФБ (рис. 2, вставка) обусловлено увеличением концентрации ферромагнитных ионов (Fe^{3+} и Co^{2+}) в положительной составляющей $M_S = M_S(\overrightarrow{12k} + \overrightarrow{2a} + \overrightarrow{2b})$ и уменьшением ионов Fe^{3+} в отрицательной составляющей $M_S = M_S(\overleftarrow{4f_1} + \overleftarrow{4f_2})$, что подтверждают результаты МС (рис. 2). Как видно, параметры МС исследуемых образцов соответствуют высокоспиновым ионам Fe^{3+} с октаэдрической (12*k*, $4f_2$ и 2*a*), тетраэдической ($4f_1$) и бипирамидальной (2*b*) координациями.

Таким образом, исследовано влияние модифицирования на свойства и фазовые превращения при синтезе $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ М-типа (в интервалах x = 0—0.5). Установлена гомогенная область образования твердых растворов замещения $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ при x = 0—0.3. Отмечено, что в гексагональных ферритах $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ ионы Si^{4+} занимают тетраэдрические позиции $4f_1$, а ионы Co^{2+} — октаэдрические позиции 12*k*. Показано, что замещение $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Si^{4+}$ способствует уменьшению размера частиц, снижению температуры ферритизации, существенному снижению коэрцитивной силы (H_c) и увеличению намагниченности (M_s) ГФБ. Полученные результаты позволяют синтезировать ГФБ с заданными свойствами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікування на властивості та фазові перетворення при синтезі $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ М-типу. Показано, що заміщення $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Si^{4+}$ сприяє зменшенню розміру часток, зниженню температури феритизації, значному зменшенню коерцитивної сили (H_c) та збільшенню намагніченості (M_s) ГФБ.

SUMMARY. The effect of modification on the properties and phase transformations in the synthesis of M-type $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$. It has been shown that substitution $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Si^{4+}$ facilitates decreasing of particle size, temperature of single-phase BHF synthesis, coercivity (H_c) and increasing saturation magnitization (M_s) of BHF.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. -М.: Мир., 1976. -Т. 2. -С. 504.
2. *Смит Я., Вейн Х.* Ферриты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962. -С. 504.
3. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Успехи химии. -2005. -**74**, № 6. -С. 539—574.
4. *Lei Fu, Xiagang Liu, Zhang Yi et al.* // Nano letters. -2003. -**3**, № 6. -P. 757—760.
5. *Pankhurst Q.A., Pollard R.S.* // J. Phys. Condens. Mater. -1993. -№ 5. -P. 8487—8508.
6. *Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et. al.* // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
7. *Haijun Z., Zhichao L., Chenliang Ma et al.* // Mater.

Sci. Eng. -2002. -**96**. -P. 289.
8. *Ragotani T., Fujiwara D., Sugimoto S. et.al.* // J. Magn. Mater. -2004. -**1813**. -P. 272—276.
9. *Meshram M.R., Agarwal N.K., Sinha B., Misra P.S.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2004. -**271**. -P. 207.
10. *Müller R., Hergt R., Dutz S. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. -2006. -**18**. -P. 2527—2542.
11. *Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al.* // Progr.Solid State Chem. -2009. -P. 1—14.
12. *He H.Y., Huang J.F, Cao L.Y. et al.* // Mater. Techn. -2007. -**2**. -P. 30—32.
13. *Koga N., Tsutaoka T.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2007, -**313**. -P. 168—175.
14. *Haijun Z., Zhichao L., Chenliang M. et al.* // Mater. Chem. Phys. -2003. -**80**. -P. 129—134.
15. *Kim C.S., Lee S.W., An S.Y.* // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
16. *Liu X.S., Hernandez-Gomez P., Huang K. et al.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2006. -**305**. -P. 524—528.
17. *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. -М.: Металлургия, 1979. -С. 232.
18. *An S.Y., Lee S.W., Shim I.B., Kim C.S.* // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 10. -P. 8465—8467.
19. *Rosler S., Wartewing P., Laugbein H.* // Cryst. Res. Technol. -2003. -**38**, № 11. -P. 927—934.
20. *Dong-Young Kim, Hong-Yeol Lee, Dong-Suk Jun, Sang-Seog Lee* // Jpn. J. Appl. Phys. -2005. -P. 3015—3016.
21. *Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. -М: Высш. шк., 1988.
22. *Orgel L.E.* An introduction to transition – metal chemistry. -London: Methuen & Co LTD, 1966.

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

Поступила 08.09.2011

УДК 546.16 : 546.817 + 546.832

Е.В.Тимухин, В.Ф.Зинченко, О.В.Мозговая, В.П.Соболь

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ PbF_2(PbO)—HfF_4 И ЕЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследован характер твердофазного взаимодействия между PbF_2, содержащим примесь PbO, и HfF_4. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено образование фазы сложного фторида неустановленной структуры. Выявлен факт батохромного сдвига полосы валентных колебаний связей Hf–F, обусловленного комплексообразованием. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением материала в вакууме, неравномерны по толщине и поверхности и обладают недостаточной климатической стойкостью. В то же время по уровню светорассеяния и механической прочности покрытие отвечает предъявляемым требованиям.

ВСТУП. Фториды металлов являются основой создания материалов для интерференционной оптики, работающей в широком диапазоне спектра — от вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) до среднего инфракрасного (СИК) диапазона, включая так называемое окно прозрачности (ОП) атмосферы Земли (8—14 мкм). Практически ни один из оксидов и фторидов не перекрывает полностью упомянутое выше ОП. Редким исключением являются фториды „сверхтяжелых" металлов, в частности, ThF_4 и PbF_2. Если не учитывать ThF_4 из-за его радиоактивности, фторид свинца остается единственным материалом для нанесения слоев с низким показателем преломления (в паре с ZnSe) для интерференционной оптики, функционирующей в ОП атмосферы [1, 2].

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2(PbO)—HfF_4. Главным недостатком фторидных материалов является невысокая механическая прочность и климатическая стойкость наносимых из них покрытий. Основной причиной этого является наличие в них остаточных оксидных примесей (оксиды, карбонаты, гидроксиды), а также склонность к диспропорционированию в процессе нанесения покрытий (особенно, при термическом испарении в вакууме).

Влияние оксидных примесей (что особенно характерно для PbF_2) [3, 4] существенно сказы-

© Е.В.Тимухин, В.Ф.Зинченко, О.В.Мозговая, В.П.Соболь , 2012

Sci. Eng. -2002. -**96**. -P. 289.
8. *Ragotani T., Fujiwara D., Sugimoto S. et.al.* // J. Magn. Mater. -2004. -**1813**. -P. 272—276.
9. *Meshram M.R., Agarwal N.K., Sinha B., Misra P.S.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2004. -**271**. -P. 207.
10. *Müller R., Hergt R., Dutz S. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. -2006. -**18**. -P. 2527—2542.
11. *Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al.* // Progr.Solid State Chem. -2009. -P. 1—14.
12. *He H.Y., Huang J.F, Cao L.Y. et al.* // Mater. Techn. -2007. -**2**. -P. 30—32.
13. *Koga N., Tsutaoka T.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2007, -**313**. -P. 168—175.
14. *Haijun Z., Zhichao L., Chenliang M. et al.* // Mater. Chem. Phys. -2003. -**80**. -P. 129—134.
15. *Kim C.S., Lee S.W., An S.Y.* // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
16. *Liu X.S., Hernandez-Gomez P., Huang K. et al.* // J. Magn. Magnet. Mater. -2006. -**305**. -P. 524—528.
17. *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. -М.: Металлургия, 1979. -С. 232.
18. *An S.Y., Lee S.W., Shim I.B., Kim C.S.* // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 10. -P. 8465—8467.
19. *Rosler S., Wartewing P., Laugbein H.* // Cryst. Res. Technol. -2003. -**38**, № 11. -P. 927—934.
20. *Dong-Young Kim, Hong-Yeol Lee, Dong-Suk Jun, Sang-Seog Lee* // Jpn. J. Appl. Phys. -2005. -P. 3015—3016.
21. *Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. -М: Высш. шк., 1988.
22. *Orgel L.E.* An introduction to transition – metal chemistry. -London: Methuen & Co LTD, 1966.

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

Поступила 08.09.2011

УДК 546.16 : 546.817 + 546.832

Е.В.Тимухин, В.Ф.Зинченко, О.В.Мозговая, В.П.Соболь

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ PbF_2(PbO)—HfF_4 И ЕЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследован характер твердофазного взаимодействия между PbF_2, содержащим примесь PbO, и HfF_4. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено образование фазы сложного фторида неустановленной структуры. Выявлен факт батохромного сдвига полосы валентных колебаний связей Hf–F, обусловленного комплексообразованием. Тонкопленочные покрытия, полученные термическим испарением материала в вакууме, неравномерны по толщине и поверхности и обладают недостаточной климатической стойкостью. В то же время по уровню светорассеяния и механической прочности покрытие отвечает предъявляемым требованиям.

ВСТУП. Фториды металлов являются основой создания материалов для интерференционной оптики, работающей в широком диапазоне спектра — от вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) до среднего инфракрасного (СИК) диапазона, включая так называемое окно прозрачности (ОП) атмосферы Земли (8—14 мкм). Практически ни один из оксидов и фторидов не перекрывает полностью упомянутое выше ОП. Редким исключением являются фториды „сверхтяжелых" металлов, в частности, ThF_4 и PbF_2. Если не учитывать ThF_4 из-за его радиоактивности, фторид свинца остается единственным материалом для нанесения слоев с низким показателем преломления (в паре с ZnSe) для интерференционной оптики, функционирующей в ОП атмосферы [1, 2].

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2(PbO)—HfF_4. Главным недостатком фторидных материалов является невысокая механическая прочность и климатическая стойкость наносимых из них покрытий. Основной причиной этого является наличие в них остаточных оксидных примесей (оксиды, карбонаты, гидроксиды), а также склонность к диспропорционированию в процессе нанесения покрытий (особенно, при термическом испарении в вакууме).

Влияние оксидных примесей (что особенно характерно для PbF_2) [3, 4] существенно сказы-

© Е.В.Тимухин, В.Ф.Зинченко, О.В.Мозговая, В.П.Соболь , 2012

вается при термическом испарении в резистивном варианте из-за их восстановления материалом испарителя (Mo, Ta) по возможным схемам:

$$MgO + Mo \xrightarrow{t,\ vac} Mg\uparrow + MoO_x \text{ (либо } MoO_3\uparrow); \quad (1)$$

$$PbO + Mo \xrightarrow{t,\ vac} Pb\uparrow + MoO_x \text{ (либо } MoO_3\uparrow). \quad (2)$$

Поэтому предварительно следует удалить (путем дополнительного фторирования с помощью HF, NH_4F либо NH_4HF_2) оксидные примеси, что не всегда удается сделать. Альтернативным вариантом является введение так называемых „легирующих" добавок, которые переводят оксиды (например, MgO во фториде магния или PbO во фториде свинца) в химически неактивные, безопасные формы за счет обменных химических реакций. Однако, если для MgO найдены и успешно испытаны такие добавки (это преимущественно фториды РЗЭ [5—7]), то для инактивирования PbO они оказались не эффективными [4]. Для предварительной оценки эффективности обменных реакций можно воспользоваться „триадой" требований:

– различие кислотно-основных свойств продуктов реакции должно быть меньше, чем исходных реагентов („нейтрализация");

– различие в ионности связей в продуктах реакции должно быть максимальным;

– требование оптимального сочетания по „мягкости (М)–жесткости (Ж)" кислоты (к) и основания (о) по Пирсону ($Ж_о$–$Ж_к$ и $М_о$–$М_к$) [8], то есть максимального дифференцирования соединений по указанному принципу.

Последние два требования перекликаются между собой. В качестве критерия мягкости–жесткости можно, кроме качественного ряда, воспользоваться рядом поляризуемостей катионов (кислот) и анионов (оснований).

Для оценки кислотно-основных параметров связей использовалась электростатическая модель, описанная в работе [5], с тем отличием, что зарядово-размерным параметром ионов служило отношение $(Z_i/r_i)^2$, что является, по сути, силовой характеристикой их способности к электростатическому (кулоновскому) взаимодействию. Ионность связей оценивалась по модифицированному уравнению Полинга:

$$I = 1 - e^{\frac{\Delta H^o_{M-A}}{4}}, \quad (3)$$

где ΔH^o_{M-A} — энергия (энтальпия) образования 1 моль единичных связей катион (металл)–анион (неметалл), эВ.

В случае сложных соединений (нитраты, фосфаты, карбонаты, гидроксиды) величину $\Delta H^o_{M-A'}$ рассчитывали как сумму $\Delta H^o_{M-A} + \Delta H^o_{обр.\,M-A'}$, где A, A′ — простой и сложный анионы соответственно. Основность O_{M-A} определяли как алгебраическое произведение указанных параметров:

$$O_{M-A} = I_{M-A}\prod_i \left(\frac{Z_i}{r_i}\right)^2. \quad (4)$$

Размеры ионов, в том числе сложных, взяты из книги [8]. Рассчитанные таким образом параметры для ряда оксидов и фторидов металлов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Ионность и основность некоторых соединений

Соединение M_xA_y	Соотношение зарядово-размерных параметров	Связи M–A (M–A′)	
		Ионность	Основность
MgO	0.47	0.54	0.25
MgF_2	0.13	0.77	0.10
PbO	0.82	0.25	0.20
PbF_2	0.37	0.58	0.22
ZrF_4	0.05	0.71	0.03
ZrO_2	0.16	0.51	0.08
HfF_4	0.04	0.72	0.03
HfO_2	0.15	0.52	0.08

Как следует из представленных данных, MgO и PbO, с одной стороны, и ZrF_4 и HfF_4, с другой, сильно различаются своими параметрами основности. Поэтому последние соединения можно рассматривать в качестве перспективных легирующих добавок. Уравнения обменных реакций можно записать в следующем виде:

$$2MgO + ZrF_4(HfF_4) \rightarrow 2MgF_2 + ZrO_2(HfO_2); \quad (5)$$

$$2PbO + ZrF_4(HfF_4) \rightarrow 2PbF_2 + ZrO_2(HfO_2). \quad (6)$$

Предварительная оценка возможности этих реакций с помощью приведенной выше „триады" требований, показывает, что обменная реакция фторирования MgO является, безусловно, реальной. В то же время обменная реакция с фтори-

Таблица 2

Термодинамика обменного взаимодействия в системах MO—M′F_4 (M – Mg, Pb; M′ – Zr, Hf) при 700 °C (973 K)

Уравнение реакции	ΔG^{o}_{973}, кДж/моль
$2MgO + ZrF_4 \rightarrow 2MgF_2 + ZrO_2$	–239.7
$2MgO + HfF_4 \rightarrow 2MgF_2 + HfO_2$	–238.8
$2PbO + ZrF_4 \rightarrow 2PbF_2 + ZrO_2$	–136.7
$2PbO + HfF_4 \rightarrow 2PbF_2 + HfO_2$	–135.8

рованием PbO возможна, но требует дополнительной термодинамической оценки (табл. 2).

Данные термодинамических расчетов (табл. 2) подтверждают предварительную оценку. Действительно, значения ΔG^{o}_{973} для реакций (5) и (6) в вариантах с ZrF_4 и HfF_4 практически одинаковы и значительно (почти в 2 раза) превышают соответствующие значения для реакции (6) по абсолютной величине. Отсюда вытекает, что ZrF_4 и HfF_4 могут служить легирующими добавками к MgF_2 и PbF_2 для инактивирования имеющихся в них оксидных примесей. Однако в случае примеси PbO этот процесс может быть осложнен вторичными реакциями. Одной из них может быть реакция комплексообразования по схемам:

$$PbF_2 + ZrF_4(HfF_4) \rightarrow PbZrF_6\,(PbHfF_6)\,; \quad (7)$$

$$PbO + ZrF_4(HfF_4) \rightarrow PbZrOF_4\,(PbHfOF_4)\,, \quad (8)$$

приводящая к фторидным и смешанным фторидно-оксидным комплексам.

Известно, что PbF_2 образует соединения с ZrF_4 состава $PbZrF_6$, Pb_2ZrF_8 и Pb_3ZrF_{10}, из которых $PbZrF_6$ плавится конгруэнтно [9, 10]. Поскольку системы на основе ZrF_4 и HfF_4 весьма схожи, можно предположить наличие аналогичного сложного фторида $PbHfF_4$. Его использование в качестве пленкообразующего материала представляет определенный интерес не только в связи с возможностью инактивации примеси PbO, но и получения стеклообразного тонкопленочного покрытия [11] с высокими эксплуатационными и оптическими свойствами. В этом плане преимуществом HfF_4 перед ZrF_4 является заметно меньшая летучесть первого (соответственно $4\cdot10^{-3}$ и $1.5\cdot10^{-2}$ атм. при 1000 K), приближающаяся к таковой для PbF_2 ($5\cdot10^{-4}$ атм. при 1000 K) [9], а также существенно большая его термическая устойчивость [5]. Это позволяет предположить возможность испарения сложного фторида свинца и гафния, близкого к конгруэнтному. Следует отметить, что в последнее время начинают применять HfF_4 в качестве самостоятельного материала в интерференционных фильтрах [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных компонентов использованы PbF_2 производства СНПП „Новые материалы и технологии”, Одесса (ТУ В3-614-84) и дистиллят HfF_4 производства ГНПП „Цирконий”, Днепродзержинск. По содержанию примесей тяжелых металлов указанные реактивы соответствовали квалификации ос.ч. В то же время количество кислородсодержащих примесей в форме оксидов, гидроксидов, оксофторидов, карбонатов и других не нормировалось. Между тем, данные [13] указывают на содержание ~6 % мол. PbO в PbF_2. Имеются также косвенные указания на наличие $HfOF_2$ в HfF_4. Синтез $PbHfF_6$ проводили твердофазным спеканием в алундовом тигле в инертной атмосфере (He) при 500 °C в течение 5 ч.

Синтезированные апатиты идентифицировали методом количественного рентгеновского фазового анализа (РФА) на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_α-излучение). ИК-спектры отражения в области 4000—400 $см^{-1}$ записывали на спектрометре Shimadzu FT IR 8400S с Фурье-преобразованием. Для записи спектра образцы измельчали с предварительно прокаленным KBr квалификации ч.д.а. в соотношении 1:20.

Тонкопленочные покрытия фторидов наносили на нагретые до 473 K плоские подложки из различных материалов (кварц, германий) и клинообразную (угол клина ≈12°) пластину из тяжелого стекла марки ТФ4 или ТФ5 с показателем преломления (n) 1.73—1.75 методом термического (резистивный вариант) испарения подготовленных таблеток в вакуумной установке ВУ-1А при остаточном вакууме $3\cdot10^{-3}$ Па со скоростью нанесения 25—30 нм/мин. Оптическая толщина (nd, где d — физическая толщина) покрытий составляла 2200—2400 нм. Показатель преломления покрытия определяли на микроспектрофотометре МСФУ. Коэффициент рассеяния измеряли для покрытия, нанесенного на подложку из кварцевого стекла, которое было подвергнуто глубокому шлифованию и полированию. Измерения выполняли на лазерном стенде с применением лазера He-Ne

(λ=682 нм) путем определения относительного диффузного отражения от подложки в сфере, покрытой MgO. Исследованы следующие эксплуатационные свойства покрытий: адгезия к подложке, механическая прочность и климатическая стойкость. Адгезию к подложке оценивали визуально, сравнивая состояние покрытия сразу после нанесения, а затем после протирания его салфеткой со спиртом. Механическую прочность покрытий устанавливали на устройстве СМ-55 методом истирания покрытия резиновым стержнем, обернутым батистовой тканью, по количеству оборотов до разрушения покрытия (до появления кольцеобразной царапины). Климатическую стойкость покрытий испытывали в климатической камере при относительной влажности 98 % и температуре 25 °С.

Данные РФА указывают на полное протекание реакции (фаз PbF_2 и HfF_4 в продукте реакции не обнаружено) с образованием фазы неустановленного состава.

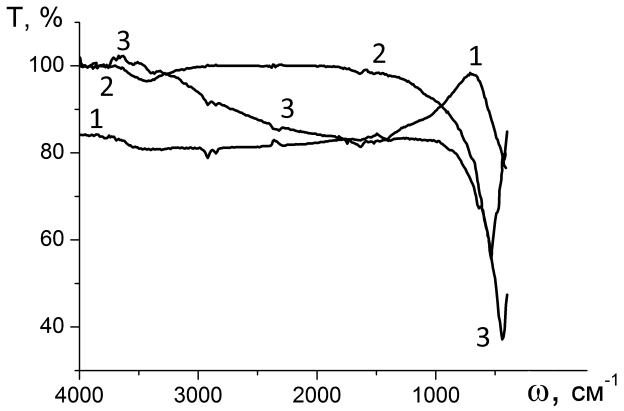


Рис. 1. ИК-спектры пропускания фторидов металлов: *1* — PbF_2; *2* — HfF_4; *3* — $PbHfF_6$.

ИК-спектры продукта синтеза (рис. 1) существенно отличаются от таковых для исходных реагентов. Так, на спектре PbF_2 отчетливо просматривается раздвоенный пик поглощения группировок OH^-•••F^- в области 2850—2950 $см^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям, и слабый пик при 1400 $см^{-1}$, обусловленный деформационными колебаниями. Широкая полоса с началом при 650—700 $см^{-1}$ отвечает, скорее всего, собственным решеточным колебаниям PbF_2 с наложением валентных колебаний примеси PbO.

На ИК-спектре HfF_4 (весьма гигроскопичного) в области 3250—3650 $см^{-1}$ проявляется широкая полоса валентных H–O–H колебаний кристаллизационной воды, которым соответствуют деформационные колебания при 1500—1650 $см^{-1}$. Кроме слабо выраженных полос валентных колебаний CO_3^{2-}-групп (при 1050—1150 $см^{-1}$) и связей Hf–O при 700 $см^{-1}$, на спектре видна четко выраженная полоса собственных решеточных колебаний HfF_4, состоящая из нескольких пиков, в области 400—750 $см^{-1}$ [12]. Характер спектра указывает на достаточно высокую степень чистоты материала по оксидной примеси ($HfOF_2$). Что касается продукта синтеза, следует отметить практически полное исчезновение „гидратной" полосы, характерной для HfF_4, и уменьшение интенсивности пиков OH^--групп, проявляющихся в спектре PbF_2. В то же время отчетливее (по сравнению с исходным HfF_4) проявляется пик валентных колебаний Hf–O при ~650 $см^{-1}$ (с некоторым батохромным сдвигом), что является подтверждением протекания вышеописанной реакции двойного обмена с переходом кислорода из PbO в малоактивную форму HfO_2. Интересным представляется факт заметного батохромного сдвига полосы собственных колебаний соединения по сравнению с HfF_4, от которой остается единственный пик при ~420 $см^{-1}$. Это свидетельствует в пользу образования соединения, в котором длины связей Hf–F выравниваются и удлиняются по сравнению с таковыми в HfF_4, обладающем весьма низкой симметрией (моноклинная сингония) [14]. В связи с этой перестройкой граница области прозрачности сложного фторида в целом смещается в длинноволновый диапазон — от ~1500 $см^{-1}$ для HfF_4 до ~1000 $см^{-1}$ для $PbHfF_4$, что должно улучшать оптические свойства получаемых тонкопленочных покрытий.

При нанесении покрытия материал испарялся неравномерно, с разбрызгиванием, поэтому образовался неравномерный по толщине слой на различных участках поверхности. Однако технологические параметры процесса в целом лучше, чем у фторида свинца. О неоднородности покрытия свидетельствует и характер кривой отражения (рис. 2, кривая *1*). Для сравнения приведены также оптические характеристики покрытия из стандартного материала YF_3 (рис. 2, кривая *2*; табл. 3).

При близких значениях толщины покрытия из $PbHfF_6$ и YF_3 существенно различаются своими оптическими и эксплуатационными характеристиками. Значение показателя преломления $PbHfF_6$ занимает промежуточное положение между анало-

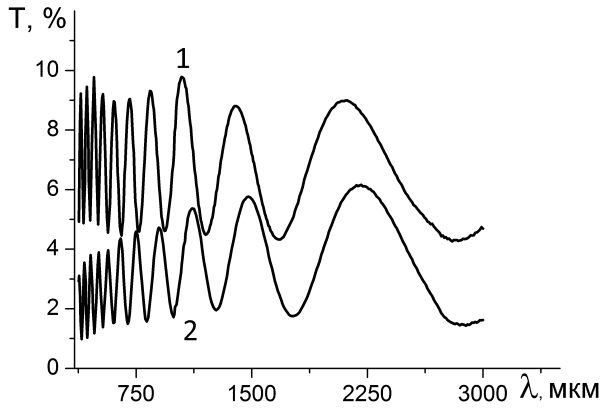


Рис. 2. Спектральные кривые отражения тонкопленочных покрытий на клиновидной пластине, полученных термическим испарением фторидных материалов: *1* — $PbHfF_6$; *2* — YF_3.

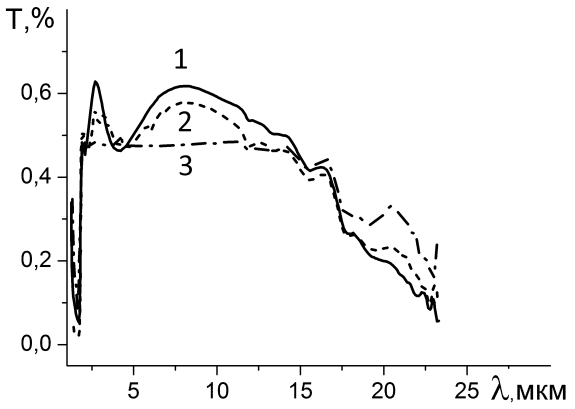


Рис. 3. Спектральные кривые пропускания тонкопленочных покрытий на германиевой подложке, полученных термическим испарением фторидных материалов: *1* — $PbHfF_6$; *2* — YF_3; *3* — подложка без покрытия.

Таблица 3

Оптические и эксплуатационные параметры покрытий, полученных термическим испарением фторидных материалов

Параметры покрытий	Материал	
	YF_3	$PbHfF_6$
Толщина оптическая, нм	2266	2433
Толщина физическая, нм	1610	1333
Показатель преломления	1.49	1.60
Оптическая неоднородность, %	–4	6
Коэффициент рассеяния, %	0.11	0.05
Чистка салфеткой со спиртом	+	+
Механическая прочность, обороты	2000–3000 (1–0 группа)	10000 (0 группа)
Климатическая стойкость, сут	свыше 3	1

гичной величиной для PbF_2 (~1.65) и HfF_4 (~1.56). Следует отметить, что величины оптической неоднородности покрытий из исследуемого и стандартного материалов противоположны по знаку. Причина этого явления пока не выяснена. В то же время коэффициент рассеяния покрытия $PbHfF_6$ значительно меньше, чем у стандартного материала. И, наконец, механическая прочность исследуемого покрытия значительно выше по сравнению с YF_3 (табл. 3), что позволяет отнести его к 0 группе. При сопоставлении покрытий на подложке из Ge становится заметным существенно более высокая прозрачность покрытия из $PbHfF_6$ в диапазоне от 2 до 16 мкм по сравнению с покрытием из YF_3, а также заметное просветление германиевой подложки (рис. 3). В области свыше 16 мкм исследуемое покрытие начинает заметно поглощать с исчезновением эффекта просветления подложки. Аналогичное явление в покрытии из YF_3 начинает проявляться с 13 мкм. Таким образом, $PbHfF_6$ превосходит стандартный материал по оптическим параметрам и механической прочности.

Есть основание полагать, что дальнейшая оптимизация состава и условий синтеза позволят улучшить технологические и эксплуатационные свойства сложного фторида свинца и гафния.

РЕЗЮМЕ. Досліджено характер твердофазної взаємодії між PbF_2, що містить домішку PbO, і HfF_4. Методами РФА й ІЧ-спектроскопії встановлено утворення фази складного фториду невстановленої структури. Виявлено факт батохромного зсуву смуги валентних коливань зв'язків Hf–F, обумовленого комплексоутворенням. Тонкоплівкові покриття, отримані термічним випаровуванням матеріалу у вакуумі, нерівномірні за товщиною й поверхнею та мають недостатню кліматичну стійкість. У той же час за рівнем світлорозсіювання й механічної міцності покриття відповідають вимогам, що ставляться до них.

SUMMARY. Character of solid-phase interaction between PbF_2, containing PbO impurity, and HfF_4 is studied. By the methods of XRDA and IR spectroscopy formation of a phase of complex fluoride of unstated structure

is established. The fact of bathochromic shift of a band of valence vibrations of Hf–F bonds, caused by a complexion, is revealed. The thin-film coatings obtained by thermal evaporation of a material in vacuum, are nonuniform on thickness and a surface, and possess an insufficient climatic durability. At the same time the level of a light scattering and mechanical durability of the coatings correspond to all requirements.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* // Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. *Абильсиитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др.* // Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильсиитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
4. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А., Ковалевская И.П.* // Расплавы. -2007. -№ 6. -С. 86—92.
5. *Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 3. -С. 441—450.
6. *Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін.* // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
7. *Zinchenko V.* // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 159—164.
8. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.
9. *Бучинская И.М., Федоров П.П.* // Успехи химии. -2004. -**73**, № 4. -С. 404—434.
10. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
11. *Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А.* // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 12. -С. 1522—1529.
12. *Martin P.M., Olaen L.C., Johnston J.W., Depoy D.M.* // Thin Solid Films. -2002. -**420–421**. -P. 8—12.
13. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А.* // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 8. -С. 1405—1408.
14. *Давидович Р.Л.* // Координац. химия. -1998. -**24**, № 11. -С. 803—821.

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

Поступила 19.05.2011

УДК 546.182+543.42

О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов

ДИСОЦІАЦІЯ КАРБАЦИЛФОСФОРТРИАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Досліджено схеми дисоціації координаційних сполук лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$, $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $La(L^2)_3(H_2O)_2$ у неводних розчинниках — ацетоні, метанолі та толуолі. Для встановлення типу електроліту розраховано величини питомих електропровідностей комплексів при нескінченному розведенні (λ_0). На основі електронних спектрів сполук неодиму визначено сили осциляторів надчутливих переходів $^4I_{9/2} — {}^2P_{1/2}$ та $^4J_{9/2} — {}^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ і встановлено вплив полярності розчинника на симетрію координаційного оточення Nd^{3+}.

ВСТУП. Комплекси лантаноїдів з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюіса (Ph_3PO, Phen, Dipy) застосовують в електротехніці, квантовій електроніці, оптиці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і головним чином характеристиками зв'язку метал–ліганд [1—3]. Все більшого значення набуває синтез β-дикетонатів металів та їх похідних у змішаних водно-органічних та органічних розчинниках. У зв'язку з цим є важливими дані про стан комплексів та про характер протікання процесів за їх участю у розчинах. Однак, незважаючи на значний інтерес до вивчення в цьому напрямку координаційних сполук з β-дикетонами, число до-

© О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов , 2012

is established. The fact of bathochromic shift of a band of valence vibrations of Hf–F bonds, caused by a complexion, is revealed. The thin-film coatings obtained by thermal evaporation of a material in vacuum, are nonuniform on thickness and a surface, and possess an insufficient climatic durability. At the same time the level of a light scattering and mechanical durability of the coatings correspond to all requirements.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* // Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. *Абильсиитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др.* // Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильсиитова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
3. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
4. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А., Ковалевская И.П.* // Расплавы. -2007. -№ 6. -С. 86—92.
5. *Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 3. -С. 441—450.
6. *Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін.* // Вісн. УМТ. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
7. *Zinchenko V.* // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 159—164.
8. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.
9. *Бучинская И.М., Федоров П.П.* // Успехи химии. -2004. -**73**, № 4. -С. 404—434.
10. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
11. *Бабицина А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А.* // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 12. -С. 1522—1529.
12. *Martin P.M., Olaen L.C., Johnston J.W., Depoy D.M.* // Thin Solid Films. -2002. -**420–421**. -P. 8—12.
13. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Тарасенко С.А.* // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 8. -С. 1405—1408.
14. *Давидович Р.Л.* // Координац. химия. -1998. -**24**, № 11. -С. 803—821.

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

Поступила 19.05.2011

УДК 546.182+543.42

О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов

ДИСОЦІАЦІЯ КАРБАЦИЛФОСФОРТРИАМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ У НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

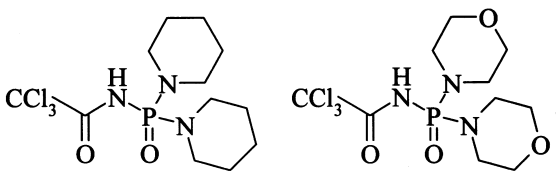
Досліджено схеми дисоціації координаційних сполук лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$, $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $La(L^2)_3(H_2O)_2$ у неводних розчинниках — ацетоні, метанолі та толуолі. Для встановлення типу електроліту розраховано величини питомих електропровідностей комплексів при нескінченному розведенні (λ_0). На основі електронних спектрів сполук неодиму визначено сили осциляторів надчутливих переходів $^4I_{9/2} — {}^2P_{1/2}$ та $^4J_{9/2} — {}^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ і встановлено вплив полярності розчинника на симетрію координаційного оточення Nd^{3+}.

ВСТУП. Комплекси лантаноїдів з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюіса (Ph_3PO, Phen, Dipy) застосовують в електротехніці, квантовій електроніці, оптиці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і головним чином характеристиками зв'язку метал–ліганд [1—3]. Все більшого значення набуває синтез β-дикетонатів металів та їх похідних у змішаних водно-органічних та органічних розчинниках. У зв'язку з цим є важливими дані про стан комплексів та про характер протікання процесів за їх участю у розчинах. Однак, незважаючи на значний інтерес до вивчення в цьому напрямку координаційних сполук з β-дикетонами, число до-

© О.О.Ліціс, Н.Г.Кобилінська, В.А.Овчинніков, Т.Ю.Слива, В.М.Амірханов , 2012

сліджень, присвячених комплексам з їх гетерозаміщеними аналогами, залишається обмеженим.

Карбацилфосфортриаміди — лігандні системи, що є структурними аналогами β-дикетонів, в яких карбонільна група C=O заміщена на фосфорильну P=O (це збільшує спорідненість сполук до йонів металів, особливо до актиноїдів та лантаноїдів), а метиленова група хелатного фрагменту заміщена на амідну (завдяки рухливому NH протону ліганди можуть координуватися як в нейтральній, так і в депротонованій формі):



HL^1 HL^2

Координаційні сполуки з такими лігандами вивчаються вже понад десятиліття, проте схеми їх дисоціації у розчинниках різної природи встановлено вибірково і поки ще не систематизовано.

Метою даної роботи є дослідження комплексів лантаноїдів з карбацилфосфортриамідами у розчинах полярних органічних розчинників для порівняння схем дисоціації комплексних сполук з різними типами координації фосфорильних лігандів: 1 тип — монодентатна координація у нейтральній формі через P=O-групу ($Ln(NO_3)_3(HL)_3$); 2 тип — бідентатно-хелатна координація у депротонованій формі через C=O- та P=O-групи ($Ln(L^1)_3X_n$, де X — будь-який інший ліганд). Висновки щодо дисоціації комплексів та змін у симетрії координаційного оточення центрального атома було зроблено на основі кондуктометричних та спектроскопічних досліджень розведених (10^{-2}—10^{-4} М) розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Ліганди карбацилфосфортриамідного типу HL^1 — 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамід та HL^2 — 2,2,2-трихлоро-N-(диморфолінфосфорил)-ацетамід, їх натрієві солі та координаційні сполуки на їх основі $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$, $Ln(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $Ln(L^2)_3(H_2O)_2$ (де Ln = La, Ce–Nd, Sm–Lu, Y) синтезували за описаними раніше методиками [4, 5] з неводних розчинів. Для лігандів [4, 5] та деяких координаційних сполук, а саме $Eu(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ [6] $Nd(L^2)_3(H_2O)_2$ та $Nd(NO_3)_3(L^2)_2(H_2O)_2$ [7] було проведено РСтА. Ізоструктурність сполук у межах кожного ряду встановлено методом рентгенофазового аналізу.

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук в області 320—800 нм записували на приладі КСВУ-23 ЛОМО, адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в абсолютизованих органічних розчинниках (ацетон, метанол, толуол) у кварцевих кюветах з внутрішньою товщиною 1 см. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 при кімнатній температурі в такому ж діапазоні довжин хвиль.

Електропровідність розчинів синтезованих комплексів вимірювали на термостатованій комірці з платиновими електродами за допомогою автокомпенсаційного моста Р-5058 при температурі 298 ± 1 К та частоті змінного струму 1000 Гц. Конструкцією комірки була передбачена можливість 15-кратного розведення розчинів (рис. 1).

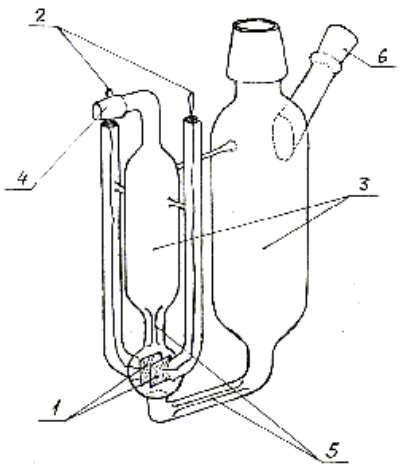


Рис. 1. Електрохімічна комірка для вимірювання електропровідності розчинів: *1* — платинові електроди; *2* — провідники струму; *3* — буферні ємності для перемішування розчинів; *4* — підвід для "пневмоперемішування"; *5* — скляні з'єднувальні капіляри; *6* — муфта для підводу інертного газу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення схем дисоціації комплексів у неводних розчинниках нами були проведені кондуктометричні вимірювання в метанолі та ацетоні. В процесі дослідження спостерігалася зміна величини еквівалентної електропровідності розчинів комплексів (λ) в інтервалі концентрацій 10^{-2}—10^{-4} М. У даному діапазоні найбільш чітко прослідковується ліній-

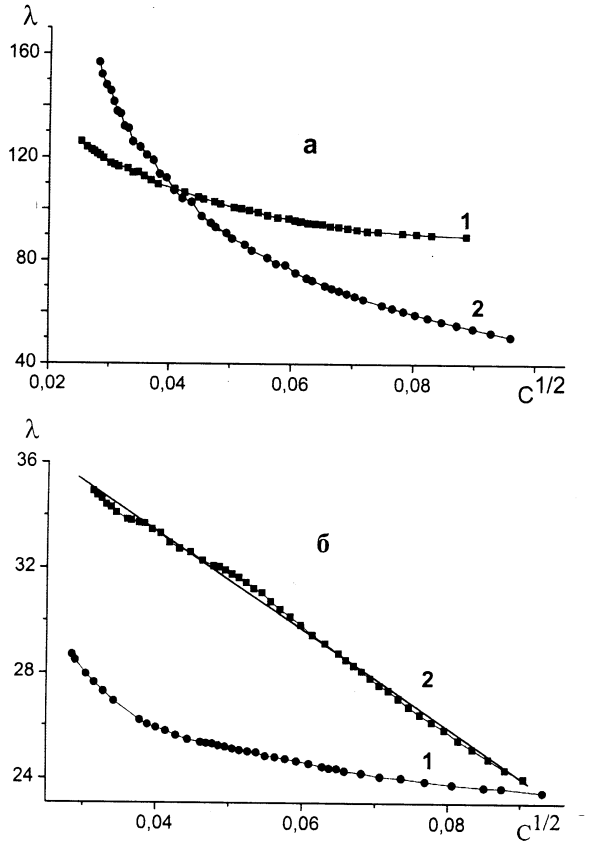


Рис. 2. Еквівалентна електропровідність розчинів: *а* — $Yb(NO_3)_3(HL^1)_3$ в ацетоні (*1*) та $Lu(NO_3)_3(HL^1)_3$ у метанолі (*2*); *б* — $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ в ацетоні (*1*) та $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ у метанолі (*2*).

ність або ж нелінійність залежності $\lambda = f(C)$ [8]. Також обрана область концентрацій дозволяє скористатися найбільш простим (згідно з теорією Дебая–Хюккеля) рівнянням Кольрауша [9]: $\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$, де λ — еквівалентна електропровідність; λ_0 — еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні; C — концентрація розчину; A — стала величина, що залежить від природи розчинника та температури. Відповідно до цього рівняння еквівалентна електропровідність неасоційованих (сильних) електролітів знаходиться у лінійній залежності від концентрації розчину $\sqrt{C}$.

Як видно з рис. 2, *а*, еквівалентна електропровідність розчинів комплексів з 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамідом (HL^1) $Yb(NO_3)_3(HL^1)_3$ та $Lu(NO_3)_3(HL^1)_3$ при розведенні змінюється нелінійно. Характер дисоціації у метанолі та ацетоні є подібним, з тією різницею, що λ метанольних розчинів має більші значення. Це означає, що комплекси з нейтральними фосфорильними лігандами мають більший ступінь дисоціації в метанолі, ніж у ацетоні. Аналогічно поводять себе і комплекси з HL^2. Було встановлено, що для ацетону діелектрична константа ε_0 становить 20.7, питома електропровідність κ $5.8\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, в той час як для метанолу $\varepsilon_0 = 32.6$, $\kappa = 1.5\cdot10^{-9}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ [8].

Еквівалентна електропровідність λ_0 розчинів комплексів з депротонованими лігандами $Ln(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $Ln(L^2)_3(H_2O)_2$ подібна для всіх сполук ряду і не перевищує 42 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$ (рис. 2, *б*, таблиця). Це означає, що міцні координаційні зв'язки у хелатному фрагменті Ln(OPNCO) не руйнуються під впливом розчинників навіть при значному розведенні. На відміну від комплексів $Ln(NO_3)_3(HL)_3$ з нейтральними фосфорильними лігандами дані сполуки в ацетоні та метанолі практично не дисоціюють.

Для визначення величини λ_0 одержані криві розбиваємо на декілька (2—3) лінійних фрагментів, які охарактеризовуємо по методу МНК рівнянням $\lambda = A\sqrt{C} + B$. З них екстраполяцією на вісь *у* визначаємо еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні для даного діапазону концентрацій (таблиця).

Таким чином, для сполук складу $Ln(NO_3)_3(HL)_3$ (при їх концентрації у розчинах 10^{-2} М) λ_0 = 96—120 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$. Це означає, що комплекси дисоціюють у метанолі та ацетоні по типу

Еквівалентна електропровідність (λ_0) розчинів комплексів у діапазоні концентрацій 10^{-2}—10^{-4} М

Комплекс	Розчинник	λ_0, $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$	
		10^{-2} М	10^{-4} М
$Lu(NO_3)_3(HL^1)_3$	CH_3OH	113 [а]	256 [в]
$La(NO_3)_3(HL^2)_3$	CH_3OH	96 [а]	160 [б]
$Yb(NO_3)_3(HL^1)_3$	Ацетон	100 [а]	155 б
$La(NO_3)_3(HL^2)_3$	Ацетон	120 [а]	149 [б]
$La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$	CH_3OH	27 [г]	35 [г]
$La(L^2)_3(H_2O)_2$	CH_3OH	28 [г]	41 г
$La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$	Ацетон	41 [г]	41 г
$La(L^2)_3(H_2O)_2$	Ацетон	42 [г]	42 г

[а] Електроліт типу 1:1; [б] електроліт частково дисоціює за схемою 1:1, частково 1:2; [в] електроліт типу 1:2; [г] сполука слабо дисоціює.

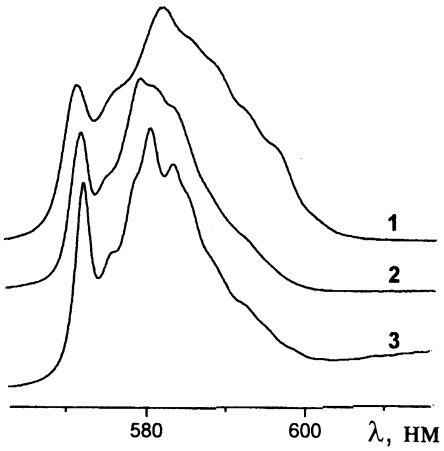


Рис. 3. Електронні спектри для комплексу $Nd(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$: *1* — кристалічний зразок; *2* — розчин у метанолі; *3* — в ацетоні.

електролітів 1:1 [8]. Отже, можна припустити, що при $C=10^{-2}$ М відбувається часткове руйнування координаційної сфери з відщепленням однієї нітратної групи:

$$Ln(NO_3)_3(HL)_3 \rightleftharpoons [Ln(NO_3)_2(HL)_3]^+ + NO_3^-.$$

У випадку комплексів з HL^1 подальше розведення метанольного розчину до 10^{-4} М збільшує ступінь дисоціації сполук майже у 2 рази (таблиця), наслідком чого є відщеплення другої нітратної групи:

$$[Ln(NO_3)_2(HL^1)_3]^+ \rightleftharpoons [Ln(NO_3)(HL^1)_3]^{2+} + 2NO_3^-.$$

Проте для комплексів з HL^2 у метанольних розчинах з $C=10^{-2}$ М, так само, як і для комплексів з HL^1 та HL^2 у ацетонових розчинах, ступінь дисоціації збільшується менше, ніж у 2 рази (таблиця).

Порівнюючи значення λ_0 для комплексів $Ln(NO_3)_3(HL)_3$ з різними фосфорильними лігандами, можна зробити висновок, що сполуки з HL^1 мають більшу схильність до дисоціації, ніж аналогічні з HL^2. Це можна пояснити різною електроноакцепторною здатністю амідних замісників при атомі фосфору: морфолінові замісники сприяють більш ефективному пониженню електронної густини на фосфорильному атомі оксигену HL^2, ніж піперидинові у випадку HL^1.

Порівняння електронних спектрів поглинання розчинів комплексу неодиму $Nd(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ зі спектрами дифузного відбиття кристалічного зразка дозволяє стверджувати, що координаційне оточення центрального атома дійсно не руйнується при розчиненні (рис. 3). За положенням і розподілом інтенсивностей ліній в області надчутливих переходів $^4I_{9/2}—^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (550—620 нм) можна судити про симетрію найближчого оточення центрального атома. Тонка структура смуг поглинання в спектрах $Nd(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ у цій ділянці є характерною для восьмикоординованого іона Nd^{3+}. Положення смуг та розподіл їх інтенсивностей у спектрах розчинів та кристалічного зразка є однаковим. Спостерігається лише незначне уширення ліній та зміщення їх у короткохвильову область порівняно зі спектрами кристалічного зразка. Це означає, що при розчиненні комплексів зв'язок метал–ліганд має менший ступінь ковалентності, ніж у кристалах. Величини довгохвильового зсуву складають 2.8 (ацетоновий розчин) та 1.7 (метанольний розчин).

Таким чином, нами було встановлено, що комплекси з депротонованими карбацилфосфортриамідними лігандами $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $La(L^2)_3(H_2O)_2$ є слабкими електролітами в ацетоні та метанолі, з приблизно однаковим ступенем дисоціації. В той же час комплекси складу $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$ при концентрації 10^{-2} М поводять себе як електроліти 1:1, а розведення розчину до 10^{-4} М приводить до зростання ступеня дисоціації майже в 2 рази.

РЕЗЮМЕ. Исследованы схемы диссоциации координационных соединений лантаноидов с карбацилфосфортриамидами $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$, $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ и $La(L^2)_3(H_2O)_2$ в неводных растворителях — ацетоне, метаноле и толуоле. Для установления типа электролита рассчитаны величины удельных электропроводностей комплексов при бесконечном разведеннии (λ_0). На основании электронных спектров соединений неодима определены силы осцилляторов сверхчувствительных переходов $^4I_{9/2}—^2P_{1/2}$ и $^4J_{9/2}—^{2,4}G_{5/2,\,7/2}$ и установлено влияние полярности растворителя на симметрию координационного окружения Nd^{3+}.

SUMMARY. Schemes of dissociation of lanthanide coordination compounds of carbatsylfosfortryamides $Ln(NO_3)_3(HL^{1,2})_3$, $La(L^1)_3(i\text{-}C_3H_7OH)_2$ та $La(L^2)_3(H_2O)_2$ in nonaqueous solvents: acetone, methanol and toluene were investigated. To determine the type of electrolyte value of electric conductivity at infinite dilution (λ_0) was calculated. Oscillator strength of hypersensitive transitions $^4I_{9/2}—^2P_{1/2}$ та $^4J_{9/2}—^{2,4}G_{5/2,\,7/2}$ were calculated on the base of neodymium complexes electronic spectra. The influence of solvent polarity on the symmetry of coordination environment of Nd^{3+} was investigated.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Cotton S.* Lanthanide and Actinide Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
2. *Серебренников В.В.* Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). -Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 1959.
3. *Kuzmina. N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. et al.* // J. Alloys and Compounds. -2000. -**308**. -P. 158—162.
4. *Ліціс О.О, Овчинніков В.А., Слива Т.Ю., Амірханов В.М.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2008. -**47**. -С. 4—7.
5. *Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Timoshenko T.P. et al.* // Z. Naturforsch. Teil B. -1998. -**53**. -C. 481—484.
6. *Ліціс О., Овчинніков В., Амірханов В., Слива Т.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2006. -**43**. -С. 44—46.
7. *Ovchynnikov V.A., Timoshenko T.P., Amirkhanov V.M. et al.* // Z. Naturforsch. -2000. -**55b**. -P. 262—268.
8. *Geary W.J.* // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -P. 81—122.
9. *Герасимов Я.И., Древинг В.П,. Еремин Е.Н. и др.* Курс физической химии / Под общ. ред. Я.И.Герасимова. -М.: Химия, 1966. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.06.2011

УДК 546.18+546.824+541.48

М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець

РЕАКЦІЇ АЛКОКСИХЛОРИДІВ ГЕРМАНІЮ З N,N-БІС(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)-АМІД-N'-ТРЕТ-БУТИЛІМІДОМ ТІОФОСФЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Продуктами реакції є 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тіазафосфагерметидини, що у розчині перетворюються на 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^4\lambda^4$-діазафосфагерметидини з відщепленням триметилхлорсилану. Висновки про будову сполук та перебіг реакцій зроблено на основі даних ЯМР ^{13}C, ^{1}H, ^{31}P та елементного аналізу.

ВСТУП. Раніше нами було показано, що N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти (I) легко реагує з алкоксидами та алкоксихлоридами титану [1–3] та тетраалкоксидами германію[4] і стануму[5], утворюючи при цьому чотиричленні металовмісні гетероцикли. В продовження циклу робіт по вивченню особливостей протікання реакцій за участю сполуки I було досліджено її взаємодію з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Взаємодія між компонентами вивчалась в органічних розчинниках (бензен, толуен).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Усі експерименти були проведені у середовищі аргону з використанням стандартних методів роботи Шленка. ЯМР-спектроскопічні дослідження виконані на приладі Warian "Mercury" з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовували C_6D_6, $CDCl_3$ та CD_2Cl_2. Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до $SiMe_4$ як внутрішнього стандарту (^{1}H, ^{13}C) і 85 % H_3PO_4 як зовнішнього стандарту (^{31}P). Елементний аналіз був проведений на приладі PerkinElmer 2400. Розчинники були ретельно абсолютовані за стандартними методиками. Використовувані алкоксихлориди германію були синтезовані за методиками, наведеними в статтях [6, 7].

При додаванні до розчину алкоксихлоридів германію у бензені бензенового розчину сполуки I за кімнатної температури відбувається реакція 1,2-приєднання за подвійним зв'язком фосфор–нітроген (схема 1).

1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тіазафосфагерметидини, що утворились, при кімнатній температурі у розчині є нестійкими і з часом зазнають перетворень, які супроводжуються виділенням триметилхлорсилану, як це показано на схемах 2, 3 та 4. Час повного їх перетворення залежить від x та природи

© М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець, 2012

ЛІТЕРАТУРА

1. *Cotton S.* Lanthanide and Actinide Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
2. *Серебренников В.В.* Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). -Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 1959.
3. *Kuzmina. N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. et al.* // J. Alloys and Compounds. -2000. -**308**. -P. 158—162.
4. *Ліціс О.О, Овчинніков В.А., Слива Т.Ю., Амірханов В.М.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2008. -**47**. -С. 4—7.
5. *Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Timoshenko T.P. et al.* // Z. Naturforsch. Teil B. -1998. -**53**. -C. 481—484.
6. *Ліціс О., Овчинніков В., Амірханов В., Слива Т.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -2006. -**43**. -С. 44—46.
7. *Ovchynnikov V.A., Timoshenko T.P., Amirkhanov V.M. et al.* // Z. Naturforsch. -2000. -**55b**. -P. 262—268.
8. *Geary W.J.* // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -P. 81—122.
9. *Герасимов Я.И., Древинг В.П,. Еремин Е.Н. и др.* Курс физической химии / Под общ. ред. Я.И.Герасимова. -М.: Химия, 1966. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.06.2011

УДК 546.18+546.824+541.48

М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець

РЕАКЦІЇ АЛКОКСИХЛОРИДІВ ГЕРМАНІЮ З N,N-БІС(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)-АМІД-N'-ТРЕТ-БУТИЛІМІДОМ ТІОФОСФЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Продуктами реакції є 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тіазафосфагерметидини, що у розчині перетворюються на 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^4\lambda^4$-діазафосфагерметидини з відщепленням триметилхлорсилану. Висновки про будову сполук та перебіг реакцій зроблено на основі даних ЯМР ^{13}C, ^{1}H, ^{31}P та елементного аналізу.

ВСТУП. Раніше нами було показано, що N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти (I) легко реагує з алкоксидами та алкоксихлоридами титану [1–3] та тетраалкоксидами германію[4] і стануму[5], утворюючи при цьому чотиричленні металовмісні гетероцикли. В продовження циклу робіт по вивченню особливостей протікання реакцій за участю сполуки I було досліджено її взаємодію з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Взаємодія між компонентами вивчалась в органічних розчинниках (бензен, толуен).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Усі експерименти були проведені у середовищі аргону з використанням стандартних методів роботи Шленка. ЯМР-спектроскопічні дослідження виконані на приладі Warian "Mercury" з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовували C_6D_6, $CDCl_3$ та CD_2Cl_2. Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до $SiMe_4$ як внутрішнього стандарту (^{1}H, ^{13}C) і 85 % H_3PO_4 як зовнішнього стандарту (^{31}P). Елементний аналіз був проведений на приладі PerkinElmer 2400. Розчинники були ретельно абсолютовані за стандартними методиками. Використовувані алкоксихлориди германію були синтезовані за методиками, наведеними в статтях [6, 7].

При додаванні до розчину алкоксихлоридів германію у бензені бензенового розчину сполуки I за кімнатної температури відбувається реакція 1,2-приєднання за подвійним зв'язком фосфор–нітроген (схема 1).

1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тіазафосфагерметидини, що утворились, при кімнатній температурі у розчині є нестійкими і з часом зазнають перетворень, які супроводжуються виділенням триметилхлорсилану, як це показано на схемах 2, 3 та 4. Час повного їх перетворення залежить від x та природи

© М.О.Клішин, О.А.Брусиловець, А.І.Брусиловець, 2012

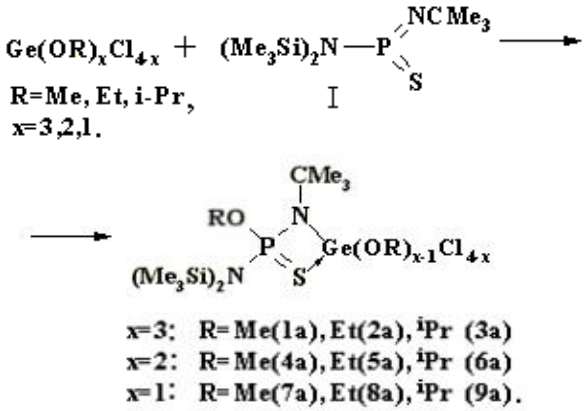


Схема 1.

R і лежить в межах від декількох годин до декількох діб.

Висновки про будову продуктів приєднання 1a–5a і 7a були зроблені на підставі ЯМР-спектроскопії ^{31}P, ^{13}C та ^{1}H (табл. 1) та з літературних даних, одержаних при вивченні взаємодії алкоксихлоридів титану зі сполукою I [1]. Утворення сполук 6a, 8a та 9a з хімічними зсувами 52.52, 54.89 і 51.14 м.ч. відповідно було зафіксовано лише за спектрами ЯМР ^{31}P. Логічно припустити, що будова цих сполук буде подібна до будови сполук 1a–5a і 7a, оскільки кінцеві продукти реакцій 1–9 мають подібну хімічну природу. Після закінчення реакції розчинник був видалений у вакуумі. Продукти приєднання алкоксихлоридів германію до сполуки I є в'язкими жовтуватими рідинами, які не вдалося отримати в кристалічному стані. Дані елементного аналізу одержаних сполук 1–9 наведені в табл. 2. Для встановлення будови виділених сполук були вивчені їх спектри ЯМР ^{13}C, ^{1}H та ^{31}P, представлені в табл. 2. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновок, що отримані сполуки мають структуру 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$, 4$\lambda\sigma^4\lambda^4$-діазафосфагерметидинів. Про це свідчать величини хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P, які лежать в

Таблиця 1

Дані ЯМР-спектроскопії для 1,3,2,4-тіазафосфагерметидинів 1a—5a, 7a

Сполука	Бруто-формула	ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч.; *J*, Гц)
1a	$C_{13}H_{36}ClGeN_2O_3PSSi_2$	^{31}P 68,18 (кв, $^3J_{PH}$=14.67); ^{13}C 3.78 (д, $^2J_{PC}$=3.24; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 3.75 (д, $^2J_{PC}$=2.1; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 31.62 (д, $^3J_{PC}$=5.15; C($\underline{C}H_3)_3$); 51.53 (д, $^2J_{PC}$=5.0; $\underline{C}(CH_3)_3$); 52.24 (с, GeO$\underline{C}H_3$); 60.71 (д, $^2J_{PC}$=6.68; PO$\underline{C}H_3$)
2a	$C_{16}H_{42}ClGeN_2O_3PSSi_2$	^{31}P 65.58 (т, $^3J_{PH}$=6.6);^{13}C 3.96 (д, $^2J_{PC}$=2.48; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 4.12 (д, $^2J_{PC}$=1.53; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 14.64 (д, $^3J_{PC}$=9.7; POCH$_2\underline{C}H_3$); 14,86 (д, $^3J_{PC}$=9.7; POCH$_2\underline{C}H_3$); 17.67 (с, GeOCH$_2\underline{C}H_3$); 17.76 (с, GeOCH$_2\underline{C}H_3$); 31.85 (д, $^3J_{PC}$=5.34; C($\underline{C}H_3)_3$); 62.30 (д, $^2J_{PC}$=4.35; $\underline{C}(CH_3)_3$); 60.56 (с; GeO$\underline{C}H_2CH_3$); 62.30 (д, $^2J_{PC}$=5.2; PO$\underline{C}H_2CH_3$)
3a	$C_{19}H_{48}ClGeN_2O_3PSSi_2$	^{31}P 66.04 (д, $^3J_{PH}$=12.41); ^{13}C 4.84 (д, $^2J_{PC}$=5.14; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 25.62 (д, $^3J_{PC}$=7.7; POCH($\underline{C}H_3)_2$); 25.74 (д, $^3J_{PC}$=7.7; POCH($\underline{C}H_3)_2$); 32.22 (д, $^3J_{PC}$= =4.77; C($\underline{C}H_3)_3$); 59.60 (д, $^2J_{PC}$=6.6; $\underline{C}(CH_3)_3$); 68.42 (с, GeO$\underline{C}$H(CH$_3)_2$); 70.33 (д, $^2J_{PC}$=4.03; PO$\underline{C}$H(CH$_3)_2$)
4a	$C_{12}H_{33}Cl_2GeN_2O_2PSSi_2$	^{31}P 60.44 (кв, $^3J_{PH}$=14.67); ^{13}C 3.59 (д, $^2J_{PC}$=1.91; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 3.74 (д, $^2J_{PC}$= =2.67; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 31.18 (д, $^3J_{PC}$=6.48; C($\underline{C}H_3)_3$); 52.46 (д, $^2J_{PC}$=4.95; $\underline{C}(CH_3)_3$); 51.62 (с; GeO$\underline{C}H_3$); 60.48 (д, $^2J_{PC}$=7.06; PO$\underline{C}H_3$)
5a	$C_{14}H_{37}Cl_2GeN_2O_2PSSi_2$	^{31}P 57.30 (с, ушир.);^{13}C 3.92 (д, $^2J_{PC}$=2.5; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 4.00 (д, $^2J_{PC}$=1.7; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 14.75 (д, $^3J_{PC}$=9.5; POCH$_2\underline{C}H_3$) 17.77 (с; GeOCH$_2\underline{C}H_3$); 31.39 (д, $^3J_{PC}$=6.68; C($\underline{C}H_3)_3$); 55.38 (д, $^2J_{PC}$=1.9; $\underline{C}(CH_3)_3$); 60.02 (с; GeO$\underline{C}H_2CH_3$); 63.50 (д, $^2J_{PC}$=5.2; PO$\underline{C}H_2CH_3$)
7a	$C_{11}H_{30}Cl_3GeN_2OPSSi_2$	^{31}P 56.50 (кв, $^3J_{PH}$=14.89);^{13}C 3.18 (д, $^2J_{PC}$=2.93; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 3.05 (д, $^2J_{PC}$= =2.93; N(Si($\underline{C}H_3)_3)_2$); 30.55 (д, $^3J_{PC}$=5.86; C($\underline{C}H_3)_3$); 52.28 (д, $^2J_{PC}$=4.4; $\underline{C}(CH_3)_3$); 60.57 (д, $^2J_{PC}$=7.3; PO$\underline{C}H_3$; ^{1}H 0.123 (с, Si(C$\underline{H}_3)_3$); 1.478 (с; C(C$\underline{H}_3)_3$); 4.053 (д, $^3J_{PH}$=14.77; POC$\underline{H}_3$)

Т а б л и ц я 2

Дані ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу для 1,3,2,4-діазафосфагерметидинів 1—9

Сполука	Бруто-формула	Розраховано / Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ, м.ч., *J*, Гц)
		C	H	N	
1	$C_{10}H_{27}GeN_2O_3PSSi$	31.03 / 30.86	7.03 / 6.91	7.24 / 7.07	^{31}P 67.70 (кв, $^3J_{PH}$=14.67); ^{13}C 0.55 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 30.86 (д, $^3J_{PC}$=5.72; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 52.79 (д, $^2J_{PC}$=1.91; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 52.72 (с, GeO<u>C</u>H$_3$); 52.74 (с, GeO<u>C</u>H$_3$); 53.86 (д, $^2J_{PC}$=6.87; PO<u>C</u>H$_3$)
2	$C_{13}H_{33}GeN_2O_3PSSi$	36.39 / 36.31	7.75 / 7.52	6.53 / 6.37	^{31}P 66.94 (т, $^3J_{PH}$=9.54); ^{13}C 0.79 (д, $^2J_{PC}$=3.05; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 15.78 (д, $^3J_{PC}$=8.39; POCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 17.95 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 18.09 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 31.04 (д, $^3J_{PC}$=5.91; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 52.94 (д, $^2J_{PC}$=1.72; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 61.00 (с, GeO<u>C</u>H$_2$CH$_3$); 63.70 (д, $^2J_{PC}$=6.87; PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)
3	$C_{16}H_{39}GeN_2O_3PSSi$	40.78 / 40.49	8.34 / 8.16	5.94 / 5.85	^{31}P 66.18 (д, $^3J_{PH}$=12.41); ^{13}C 1.24 (д, $^2J_{PC}$=2.93; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 23.38 (д, $^3J_{PC}$=4.95; POCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 23.63 (д, $^3J_{PC}$=4.95; POCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 25.24 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 25.37 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 25.42 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 25.55 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 31.24 (д, $^3J_{PC}$=6.05; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 53.37 (д, $^2J_{PC}$=1.72; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 67.65 (с, GeO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$); 68.23 (с, GeO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$); 72.25 (д, $^2J_{PC}$=7.24; PO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$); 71.96 (д, $^2J_{PC}$=6.60; PO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$); ^{1}H 0.244 (с, Si(C<u>H</u>$_3$)$_3$); 1.352 (с, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$); 1.301 (д, $^3J_{HH}$=6.104; GeOCH(C<u>H</u>$_3$)$_2$); 4.463 (септ, $^3J_{HH}$=6.104; GeOC<u>H</u>(CH$_3$)$_2$)); 4.488 (септ, $^3J_{HH}$=6.104; GeOC<u>H</u>(CH$_3$)$_2$)); 1.281 (д, $^3J_{HH}$=6.225; POCH(C<u>H</u>$_3$)$_2$); 1.318 (д, $^3J_{HH}$=6.225; POCH(C<u>H</u>$_3$)$_2$); 4.745 (д-септ, $^3J_{HH}$=6.225; $^3J_{PH}$=12.45; POC<u>H</u>(CH$_3$)$_2$)
4*E*, 4*Z*	$C_9H_{24}ClGeN_2O_2PSSi$	27.61 / 27.55	6.18 / 6.01	7.16 / 7.05	^{31}P 67.69 (кв, $^3J_{PH}$=14.67); 67.65 (кв, $^3J_{PH}$=14.67); ^{13}C 0.51 (д, $^2J_{PC}$=2.48; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 0.47 (д, $^2J_{PC}$=2.50; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 30.76 (д, $^3J_{PC}$=5.72; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 30.68 (д, $^3J_{PC}$= =5.72; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 52.46 (д, $^2J_{PC}$=2.67; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 53.62 (с, GeO<u>C</u>H$_3$); 53.39 (с, GeO<u>C</u>H$_3$); 53.60 (д, $^2J_{PC}$=7.63; PO<u>C</u>H$_3$); ^{1}H 0.227 (с, Si(C<u>H</u>$_3$)$_3$); 1.331 (с, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$); 3.769 (с, GeOC<u>H</u>$_3$); 3.743 (с, GeOC<u>H</u>$_3$); 3.689 (д, $^3J_{PH}$=14.65; POC<u>H</u>$_3$)
5*E*	$C_{11}H_{28}ClGeN_2O_2PSSi$	31.49 / 31.32	6.73 / 6.51	6.68 / 6.47	^{31}P 66.48 (т, $^3J_{PH}$=9.2); ^{13}C 0.63 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 15.65 (д, $^3J_{PC}$=8.4; POCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 17.74 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 30.93 (д, $^3J_{PC}$=5.6; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 54.13 (д, $^2J_{PC}$=1.9; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 62.23 (с, GeO<u>C</u>H$_2$CH$_3$); 63.62 (д, $^2J_{PC}$=5.72; PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)
5*Z*	$C_{11}H_{28}ClGeN_2O_2PSSi$				^{31}P 66.22 (т, $^3J_{PH}$=9.5); ^{13}C 0.66 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 15.75 (д, $^3J_{PC}$=8.8; POCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 17.81 (с, GeOCH$_2$<u>C</u>H$_3$); 30.80 (д, $^3J_{PC}$=5.6; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 54.04 (д, $^2J_{PC}$=1.9; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 62.07 (с, GeO<u>C</u>H$_2$CH$_3$); 63.69 (д, $^2J_{PC}$=4.77; PO<u>C</u>H$_2$CH$_3$)
6*E*	$C_{13}H_{32}ClGeN_2O_2PSSi$	34.89 / 34.66	7.21 / 7.13	6.26 / 6.11	^{31}P 65.59 (д, $^3J_{PH}$=12.84); ^{13}C 0.96 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 23.27 (д, $^3J_{PC}$=4.5; POCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 24.97 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 25.04 (с, GeOCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$); 31.07 (д, $^3J_{PC}$=5.72; C(<u>C</u>H$_3$)$_3$); 54.40 (д, $^2J_{PC}$=1.91; <u>C</u>(CH$_3$)$_3$); 69.48 (с, GeO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$); 72.25 (д, $^2J_{PC}$=7.24; PO<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$)

Продовження табл. 2

Сполука	Бруто-формула	Розраховано / Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ м.ч., *J*, Гц)
		C	H	N	
6Z	$C_{13}H_{32}ClGeN_2O_2PSSi$				^{31}P 64.71 (д, $^3J_{PH}$=12.84); ^{13}C 0.96 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(CH_3)$_3$); 23.47 (д, $^3J_{PC}$=4.5; POCH(CH_3)$_2$); 25.06 (с, GeOCH(CH_3)$_2$); 25.14 (с, GeOCH(CH_3)$_2$); 30.90 (д, $^3J_{PC}$= =5.72; C(CH_3)$_3$); 54.40 (д, $^2J_{PC}$=1.91; C(CH$_3$)$_3$); 61.73 (с, GeOCH(CH$_3$)$_2$); 78.80 (д, $^2J_{PC}$=7.24; POCH(CH$_3$)$_2$)
7	$C_8H_{21}Cl_2GeN_2OPSSi$	24.27 / 24.03	5.35 / 5.29	7.08 / 6.91	^{31}P 67.36 (кв, $^3J_{PH}$=14.89); ^{13}C 0.38 (д, $^2J_{PC}$=2.2; Si(CH_3)$_3$); 30.55 (д, $^3J_{PC}$=5.14; C(CH_3)$_3$); 55.30 (д, $^2J_{PC}$= =1.77; C(CH$_3$)$_3$); 53.71 (д, $^2J_{PC}$=8.07; POCH$_3$); ^{1}H 0.295 (с, Si(CH_3)$_3$); 1.405 (с, C(CH_3)$_3$); 3.689 (д, $^3J_{PH}$=15.1; POCH_3)
8	$C_9H_{23}Cl_2GeN_2OPSSi$	26.37 / 26.14	5.66 / 5.57	6.83 / 6.69	^{31}P 65.67 (т, $^3J_{PH}$=9.3); ^{13}C 0.49 (д, $^2J_{PC}$=2.2; Si(CH_3)$_3$); 15.58 (д, $^3J_{PC}$=8.8; POCH$_2$CH_3); 30.66 (д, $^3J_{PC}$=5.87; C(CH_3)$_3$); 55.37 (д, $^2J_{PC}$=2.2; C(CH$_3$)$_3$); 63.85 (д, $^2J_{PC}$= =8.07; POCH$_2$CH$_3$); ^{1}H 0.289 (с, Si(CH_3)$_3$); 1.272 (с, POCH$_2$CH_3); 1.391 (с, C(CH_3)$_3$); 4.040 (д, $^3J_{PH}$=8.66; POCH_2CH$_3$)
9	$C_{10}H_{25}Cl_2GeN_2OPSSi$	28.33 / 28.09	5.94 / 5.79	6.61 / 6.38	^{31}P 64.58 (д, $^3J_{PH}$=13.64); ^{13}C 0.69 (д, $^2J_{PC}$=2.86; Si(CH_3)$_3$); 23.22 (д, $^3J_{PC}$=4.5; POCH(CH_3)$_2$); 23.45 (д, $^3J_{PC}$=4.5; POCH(CH_3)$_2$); 30.76 (д, $^3J_{PC}$=5.53; C(CH_3)$_3$); 55.60 (д, $^2J_{PC}$=2.10; C(CH$_3$)$_3$); 73.13 (д, $^2J_{PC}$=7.8; POCH(CH$_3$)$_2$)

області 50—70 м.ч., що характерно для сполук чотирикоординованого фосфору, що мають подібну будову [1].

Реакція триалкоксихлоридів германію зі сполукою I (схема 2) приводить до утворення сполук 1, 2 і 3, з яких сполуки 1 та 2 були раніше отримані іншим шляхом, а саме при взаємодії тетраалкоксидів германію зі сполукою I [4].

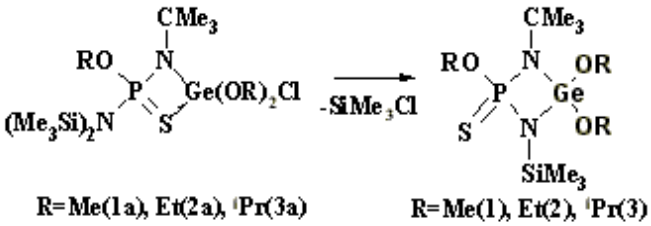


Схема 2.

У випадку проведення реакцій діалкоксидихлоридів германію зі сполукою I кінцевим результатом є утворення двох сполук з близькими хімічними зсувами (табл. 2). Таку поведінку, очевидно, можна пояснити за рахунок утворення *E*- та *Z*-ізомерів, як це показано на схемі 3.

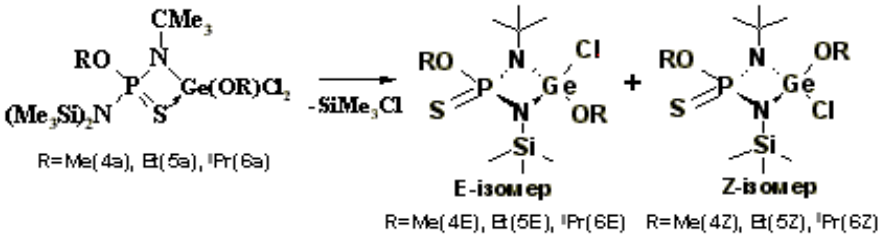


Схема 3.

Взаємодія між алкокситрихлоридами германію та сполукою I протікає аналогічно до триалкоксихлоридів германію з утворенням сполук 7–9, як це наведено на схемі 4.

Потрібно зазначити, що при взаємодії $Ge(OMe)Cl_3$ зі сполукою I проміжний тіазафосфагерметидин 7a є нерозчинною у бензені сполукою. Її вдалося виділити кристалізацією з охолодженого до –55 °C толуенового розчину. Це біла дрібнокристалічна

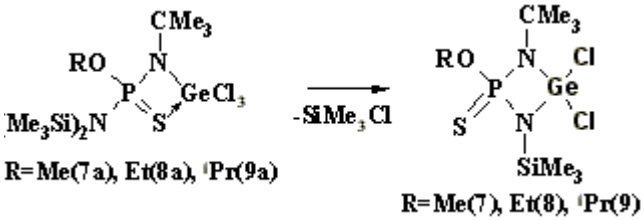


Схема 4.

сполука, яка є відносно стійкою за низьких температур в атмосфері аргону. За кімнатної температури в розчині вона досить швидко перетворюється на кінцевий діазафосфагерметидин (7).

ВИСНОВКИ. Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$(R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Встановлено утворення 1,3,2,4-діазафосфагерметидинів. Показано, що реакція протікає через утворення проміжного 1,3,2,4-тіазафосфагерметидину. Висновки по будові сполук та проходженню реакцій було зроблено на підставі даних ЯМР ^{13}C, ^{1}H та ^{31}P.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие N,N-бис-(триметилсилил)-амид-N'-трет-бутилимида тиофосфеновой кислоты с алкоксихлоридами германия состава $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Установлено, что изначально происходит образование промежуточных 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тиазафосфагерметидинов в результате реакции 1,2-присоединения по кратной связи P=N в исходном амиде имидотиофосфеновой кислоты, которые затем превращаются в конечные 1,3,2 $\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^4\lambda^4$-диазафосфагерметидины с отщеплением триметилхлорсилана. Выводы о ходе химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР спектроскопии (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H) и данных элементного анализа.

SUMMARY. The interaction of germanium alkoxychlorides $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3) with compounds N-N-bis(trimethylsilyl)amide-N'-tert-butylimide of thiophosphonic acid in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of P=N which lead to formation of 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines. Further transformation of the 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines lead to formation of 1,3,2,4-diazaphosphagermetidines with the simultaneous formation of trimethylchlorosilane as a byproduct. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н.* // Журн. общ. химии. -1989. -**59**. -Вып. 8. -С. 1894—1898.
2. *Русанов Э.Б., Брусиловец А.И., Чернега А.Н.* // Там же. -1992. -**62**. -Вып. 11. -С. 2551—2558.
3. *Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Бджола В.Г.* // Докл. НАН Украины. -1996. -№ 6. -С. 130—134.
4. *Брусиловець О.А., Лампека Р.Д., Брусиловець А.І.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 11. -С. 13—16.
5. *Брусиловець А.И., Корендович И.В.* // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 84—88.
6. *Mehrotra R.C., Chandra G.* // Recl. Trav. Chim. -1963. -**82**. -P. 683—687.
7. *Sara A.N., Taugbol K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**. -P. 3199—3204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.07.2011

УДК 54-165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Обоснована актуальность определения относительной химической активности оксидов в твердых растворах со структурой шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$. Образцы синтезированы керамическим способом с использованием оксидов металлов. С помощью предложенных рентгенографического и магнитного методов исследована относительная активность оксидов MO (M = Ni, Zn, Co, Mg,

© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик , 2012

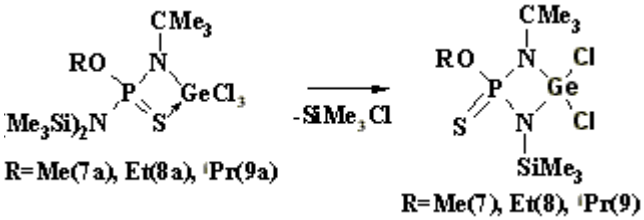


Схема 4.

сполука, яка є відносно стійкою за низьких температур в атмосфері аргону. За кімнатної температури в розчині вона досить швидко перетворюється на кінцевий діазафосфагерметидин (7).

ВИСНОВКИ. Вивчено взаємодію N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-трет-бутиліміду тіофосфенової кислоти з алкоксихлоридами германію складу $Ge(OR)_xCl_{4-x}$(R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Встановлено утворення 1,3,2,4-діазафосфагерметидинів. Показано, що реакція протікає через утворення проміжного 1,3,2,4-тіазафосфагерметидину. Висновки по будові сполук та проходженню реакцій було зроблено на підставі даних ЯМР ^{13}C, ^{1}H та ^{31}P.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие N,N-бис-(триметилсилил)-амид-N'-трет-бутилимида тиофосфеновой кислоты с алкоксихлоридами германия состава $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3). Установлено, что изначально происходит образование промежуточных 1,3,2$\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^5\lambda^4$-тиазафосфагерметидинов в результате реакции 1,2-присоединения по кратной связи P=N в исходном амиде имидотиофосфеновой кислоты, которые затем превращаются в конечные 1,3,2 $\sigma^4\lambda^5$,4$\sigma^4\lambda^4$-диазафосфагерметидины с отщеплением триметилхлорсилана. Выводы о ходе химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР спектроскопии (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H) и данных элементного анализа.

SUMMARY. The interaction of germanium alkoxychlorides $Ge(OR)_xCl_{4-x}$ (R = Me, Et, ^{i}Pr; x = 1—3) with compounds N-N-bis(trimethylsilyl)amide-N'-tert-butylimide of thiophosphonic acid in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of P=N which lead to formation of 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines. Further transformation of the 1,3,2,4-thiazaphosphagermetidines lead to formation of 1,3,2,4-diazaphosphagermetidines with the simultaneous formation of trimethylchlorosilane as a byproduct. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P, ^{13}C, ^{1}H).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н.* // Журн. общ. химии. -1989. -**59**. -Вып. 8. -С. 1894—1898.
2. *Русанов Э.Б., Брусиловец А.И., Чернега А.Н.* // Там же. -1992. -**62**. -Вып. 11. -С. 2551—2558.
3. *Брусиловец А.И., Русанов Э.Б., Бджола В.Г.* // Докл. НАН Украины. -1996. -№ 6. -С. 130—134.
4. *Брусиловець О.А., Лампека Р.Д., Брусиловець А.І.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 11. -С. 13—16.
5. *Брусиловець А.И., Корендович И.В.* // Там же. -1997. -**63**, № 12. -С. 84—88.
6. *Mehrotra R.C., Chandra G.* // Recl. Trav. Chim. -1963. -**82**. -P. 683—687.
7. *Sara A.N., Taugbol K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**. -P. 3199—3204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.07.2011

УДК 54-165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Обоснована актуальность определения относительной химической активности оксидов в твердых растворах со структурой шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$. Образцы синтезированы керамическим способом с использованием оксидов металлов. С помощью предложенных рентгенографического и магнитного методов исследована относительная активность оксидов MO (M = Ni, Zn, Co, Mg,

© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик , 2012

Ca, Cu, Cd) в феррошпинелях типа $MO \cdot Fe_2O_3$ и в порядке ее уменьшения построен следующий ряд: CoO–NiO–ZnO–CaO–MgO–CuO–CdO.

ВВЕДЕНИЕ. Уникальная способность твердых растворов со структурой шпинели $MgAl_2O_4$ — формировать свою структуру при различной природе металлов и неметаллов и их валентной комбинации — обеспечивает практически неограниченный изоморфизм и необозримое их многообразие по химическому составу и свойствам [1]. Если при этом учесть возможность синтеза шпинелей, содержащих от двух химических элементов до нескольких десятков [2], то становится очевидной способность шпинелей удовлетворять запросы многих областей техники. Они используются в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектроники [3]. Более широкому их применению препятствует недостаточная изученность по причине отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны исследования, направленные на получение закономерностей, позволяющих прогнозировать свойства шпинелей. Такой закономерностью, например, является ряд относительной химической активности оксидов металлов в твердых растворах со структурой шпинели. Отсутствие его не позволяет предвидеть в многокомпонентных композициях, какие из оксидов сформируют шпинельные твердые растворы, а какие будут находиться за пределами их стехиометрии. Такая информация необходима, в частности, для прогнозирования свойств растворов при введении в матричный состав легирующих добавок.

Исследования шпинелей актуальны и для металлургии. Обладая широкой областью гомогенности по возможным катионным замещениям, шпинели способны растворять в себе металлы с валентностью от 1 до 6 и приводить к потере их при переработке полиметаллических руд [2, 4, 5]. Для разработки методов их извлечения также требуется знание относительной активности оксидов. Можно ожидать, что это позволит выбирать оксиды, способные вытеснять из раствора оксиды более ценных металлов и тем самым способствовать получению собственно металлов.

Актуален ряд активности оксидов и для науки. На основании его можно будет определять продукты реакций, в которых участвуют твердые растворы, подобно тому, как это делается с помощью ряда напряжения металлов для реакций, где участвуют водные растворы солей.

В настоящем исследовании в качестве объекта выбраны феррошпинели. Цель работы — установление относительной химической активности оксидов MO (M = Ni, Zn, Co, Mg, Ca, Cu, Cd) в феррошпинелях типа $MO \cdot Fe_2O_3$ (MFe_2O_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения экспериментальных образцов использовали оксиды металлов квалификации ч. или ч.д.а. Исходную смесь готовили помолом оксидов в шаровой мельнице в течение 24 ч. Средой служил этиловый спирт. Смесь сушили, а затем из нее формовали образцы в форме дисков диаметром 12 и высотой 5 мм. Образцы обжигали на воздухе при 1223 ± 50 К в течение 5 ч. Одну половину образцов закаливали в воде, а другую охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Затем образцы исследовали, дробили и растирали в порошок. Из порошка вновь формовали диски, которые обжигали, закаливали и охлаждали с печью. Для достижения равновесия процесс повторяли до 6 раз.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-2 методом порошка с использованием FeK_α- и CoK_α-излучений. Погрешность определения параметра кристаллической решетки находилась в пределах $\pm$ 0.003 Å. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения рассчитанных межплоскостных расстояний с табличными [6].

Методика построения ряда относительной химической активности оксидов металлов в шпинельных твердых растворах состояла из подготовки исходной смеси состава $M'O+M''O+Fe_2O_3$ из расчета получения после обжига шпинельной и вюститной фаз по уравнению:

$$M'O + M''O + Fe_2O_3 = (M'Fe_2O_4)_x(M''Fe_2O_4)_{1-x} + (M''O)_x(M'O_4)_{1-x}. \quad (1)$$

При этом исходили из того, что оксид Fe_2O_3 на воздухе при температуре синтеза стабилен [2, 7], а взаимное растворение фаз незначительное и им можно пренебречь [2, 8—10].

Выбранный состав исходной смеси обеспечивает равные условия для протекания трех возможных реакций, которые вытекают из общего ура-

внения (1). Первая реакция сопровождается образованием твердых растворов двух типов — шпинельного и вюститного — и описывается уравнением (1) при условии $0<x<1$.

В случае, если оксид $M^{/}O$ активнее оксида $M^{//}O$, то есть основание ожидать, что оксиды $M^{/}O + Fe_2O_3$ сформируют шпинельную фазу, а сверхстехиометрический оксид $M^{//}O$ останется в своей фазе. Для (1) это означает, что $x=1$. Такой реакции отвечает уравнение:

$$M^{/}O + M^{//}O + Fe_2O_3 = M^{/}Fe_2O_4 + M^{//}O. \quad (2)$$

Если же активнее оксид $M^{//}O$, то можно предполагать протекание третьей реакции; ее уравнение вытекает из (1) при условии $x=0$:

$$M^{/}O + M^{//}O + Fe_2O_3 = M^{//}Fe_2O_4 + M^{/}O. \quad (3)$$

Какая из этих реакций реализуется в действительности однозначно устанавливали по фазовому составу и параметрам решетки шпинельной и вюститной фаз, которые определяли рентгенографически. Составы твердых растворов конкретных образцов находили по параметрам их кристаллических решеток из экспериментальных зависимостей параметров от состава, которые, как правило, имеются в литературе [1, 2, 11]. Из уравнения (1) следует, что достаточно знать состав одной фазы, чтобы найти его для другой.

Представлялось возможным определить, какая из реакций (1)—(3) имеет наибольшую вероятность к протеканию, сравнивая значения их энергии Гиббса ΔG. Однако недостаточная точность определения ΔG, значительные различия ее значений, приводимых в литературе разными авторами, а чаще всего их отсутствие (особенно по твердым растворам) [2, 8, 12—15] делают невозможным использовать энергию Гиббса в качестве критерия относительной активности оксидов.

Таким образом, метод построения ряда относительной активности оксидов путем прямых исследований фазового состава и параметров решетки фаз является достаточно обоснованным, чтобы его использовать на практике. Недостатком метода следует считать высокую трудоемкость, связанную с подготовкой и сложными рентгенографическими исследованиями большого количества образцов. С целью ее снижения в работе предложено при оценке относительной активности оксидов использовать магнитные свойства образцов. Подход базируется на том, что из продуктов реакций (1)—(3) ферромагнитными свойствами может обладать только шпинельная фаза и то не во всех случаях. Так, например, если в реакциях (1)—(3) вместо $M^{/}O$, $M^{//}O$ подставить соответственно NiO, ZnO и образец окажется неферромагнитным, то можно утверждать, что ZnO активнее, чем NiO, и протекает реакция (3) с образованием неферромагнитной шпинели $ZnFe_2O_4$ и фазы NiO. Если образец ферромагнитен и его магнитные свойства (удельная намагниченность, точка Кюри) близки к магнитным свойствам образца состава $NiFe_2O_4$, то процесс описывается уравнением (2). В случае существенного отличия магнитных свойств образцов от таковых для образцов составов $NiFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ имеет место реакция (1).

Очевидно, что этот косвенный метод можно использовать для предварительной расстановки оксидов в ряд относительной химической активности, который затем подлежит уточнению и корректировке по результатам прямых исследований состава и структуры фаз образцов. Этот подход позволяет резко сократить объем рентгенографических исследований, поскольку в этом случае отпадает необходимость в таких исследованиях образцов со всеми возможными сочетаниями оксидов $M^{/}O+M^{//}O+Fe_2O_3$.

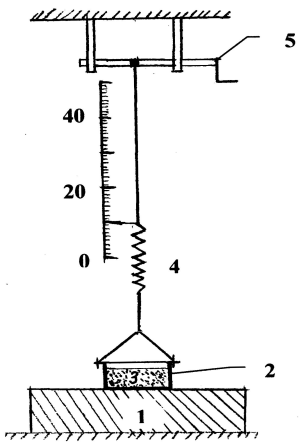


Схема установки для оценки параметра Δl, пропорционального удельной намагниченности образцов: *1* — постоянный магнит; *2* — бронзовая чашечка; *3* — исследуемый образец; *4* — стальная пружина; *5* — барабан.

На рисунке представлена схема установки для оценки параметра Δl, пропорционального удельной намагниченности образцов. Образец дробили на кусочки, брали навеску массой 2 ± 0.0002 г (3)

и помещали в бронзовую чашечку (2), которая размещалась на постоянном магните (1). Плавным поворотом барабана (5) растягивали пружину (4) до отрыва чашечки от магнита и отмечали по шкале расстояние перемещения указательной стрелки. Разницу Δl между этим расстоянием и расстоянием перемещения стрелки в отсутствие магнита принимали за параметр, пропорциональный удельной намагниченности σ_S ($А \cdot м^2/г$). Это позволяло без определения истинного значения σ_S разместить образцы разных составов в порядке увеличения их удельной намагниченности. Полученные результаты использовали для предварительной расстановки оксидов в ряд их относительной активности.

Каждый образец измеряли 10 раз и рассчитывали среднеарифметическое значение Δl, рядом с которым указывали доверительный интервал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования показали, что равновесное состояние достигается после второго обжига образцов. Последующие обжиги в пределах погрешности эксперимента не влияют на значения Δl образцов. Учитывая это, образцы всех составов исследовали только после 1, 2 и 6 обжигов. Результаты представлены в табл. 1.

Сравнение значений Δl однофазных образцов, состоящих из моношпинелей, и двухфазных позволяет установить состав шпинельной и вюс-

Таблица 1

Значения параметра Dl и состав образцов после обжига на воздухе при 1223 ± 50 К[a]

Номер состава	Состав исходной смеси	Значения Δl [b], мм						Состав образца после обжига 2
		Обжиг 1		Обжиг 2		Обжиг 6		
		закалка	медленное охлаждение	закалка	медленное охлаждение	закалка	медленное охлаждение	
1	NiO	0	0	—	—	—	—	NiO
2	CoO	0	0	—	—	—	—	CoO
3	Fe_2O_3	0	0	—	—	—	—	Fe_2O_3
4	$ZnO + Fe_2O_3$	4 ± 2	0	5 ± 3	0	5 ± 2	0	$ZnFe_2O_4$
5	$NiO + Fe_2O_3$	21 ± 4	20 ± 3	23 ± 3	24 ± 4	24 ± 4	23 ± 5	$NiFe_2O_4$
6	$ZnO + NiO + Fe_2O_3$	16 ± 3	14 ± 4	19 ± 2	17 ± 2	20 ± 2	18 ± 3	$NiFe_2O_4 + ZnO$
7	$CuO + Fe_2O_3$	20 ± 2	10 ± 2	24 ± 3	12 ± 3	23 ± 3	12 ± 2	$CuFe_2O_4$
8	$CuO + ZnO + Fe_2O_3$	3 ± 2	0	4 ± 3	0	32	0	$ZnFe_2O_4 + CuO$ [c]
9	$MgO + Fe_2O_3$	14 ± 3	9 ± 2	20 ± 4	11 ± 2	20 ± 3	10 ± 2	$MgFe_2O_4$
10	$MgO + ZnO + Fe_2O_3$	3 ± 2	—	4 ± 2	—	4 ± 3	—	$ZnFe_2O_4 + MgO$
11	$CdO + Fe_2O_3$	2 ± 2	0	3 ± 1	0	3 ± 2	0	$CdFe_2O_4$
12	$CdO + CuO + Fe_2O_3$	15 ± 3	8 ± 2	20 ± 2	9 ± 2	20 ± 3	10 ± 2	$CuFe_2O_4 + CdO$
13	$MgO + CdO + Fe_2O_3$	10 ± 3	8 ± 3	18 ± 3	10 ± 2	17 ± 3	9 ± 2	$MgFe_2O_4 + CdO$
14	$NiO + MgO + Fe_2O_3$	19 ± 3	18 ± 2	20 ± 4	21 ± 3	22 ± 3	21 ± 2	$NiFe_2O_4 + MgO$
15	$CaO + Fe_2O_3$	0	0	—	—	—	—	$CaFe_2O_4$
16	$CoO + Fe_2O_3$	30 ± 3	31 ± 4	33 ± 5	33 ± 4	34 ± 4	34 ± 4	$CoFe_2O_4$
17	$CaO + NiO + Fe_2O_3$	19 ± 2	18 ± 2	20 ± 2	21 ± 2	21 ± 2	20 ± 2	$NiFe_2O_4 + CaO$
18	$CaO + CoO + Fe_2O_3$	28 ± 4	29 ± 3	30 ± 3	30 ± 3	30 ± 3	29 ± 3	$CoFe_2O_4 + CaO$
19	$NiO + CoO + Fe_2O_3$	29 ± 3	28 ± 3	28 ± 2	29 ± 2	30 ± 3	30 ± 3	$CoFe_2O_4 + NiO$
20	$CaO + CuO + Fe_2O_3$	0	0	0	0	0	0	$CaFe_2O_4 + CuO$ [c]
21	$MgO + CaO + Fe_2O_3$	0	0	0	0	0	0	$CaFe_2O_4 + MgO$

[a] Продолжительность одного обжига – 5 ч, после каждого обжига образцы растирали в порошок и вновь формировали; [b] значения Δl для двухфазных образцов несколько меньше, чем для однофазных образцов, содержащих ту же феррошпинель, из-за влияния второй немагнитной фазы; [c] твердый раствор на основе CrO с небольшим растворением Cu_2O.

титной фаз в последних образцах. Это четко прослеживается для образцов составов 6, 8, 10, 12, 13, 17, 18, 20, 21 (табл. 1). Обожженные образцы состава 14 содержат шпинель $NiFe_2O_4$ и фазу MgO, что видно из сравнения значений Δl для медленно охлажденных образцов составов 5 и 9. Значения Δl образцов составов 5 и 14, в отличие от образцов состава 9, не изменяются в зависимости от скорости охлаждения. Для образцов состава 19 значение Δl значительно ближе к значению Δl образцов состава 16, чем состава 5, поэтому можно считать, что обожженные образцы состава 19 содержат шпинель $CoFe_2O_4$ и фазу NiO.

Данные табл. 1 позволяют расположить оксиды металлов по мере уменьшения их химической активности в следующей последовательности:

$$CoO - NiO - \left|\begin{matrix} CaO \\ ZnO \end{matrix}\right| - \left|\begin{matrix} MgO \\ CuO \end{matrix}\right| - CdO\ .$$

Для получения такой закономерности необходимо было подготовить и исследовать образцы со всеми возможными сочетаниями оксидов в исходной смеси $M'O+M''O+Fe_2O_3$, которые в 2 раза превышают количество образцов (составов), приведенное в табл. 1.

Активнее CaO или ZnO установить не удалось потому, что значения Δl для образцов, состоящих из шпинелей $CaFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$, близки к нулю. Невозможно различить по активности также MgO и CuO, поскольку значения Δl для образцов составов $MgFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ практически одинаковы как в случае закалки, так и медленного охлаждения. Поэтому необходимы рентгенографические исследования.

В табл. 2 представлены результаты таких исследований. Видно, что в пределах пар образцов составов 2, 3 и 5, 6 совпадают кристаллическая структура и параметры решетки (с учетом погрешности) основной фазы, а CaO и CuO образуют соответственно в образцах составов 3 и 6 вторые фазы. Следовательно, ZnO активнее CaO, а MgO активнее CuO. Таким путем была исследована относительная химическая активность выбранных оксидов MO и в порядке ее уменьшения построен следующий ряд: CoO–NiO–ZnO–CaO–MgO –CuO–CdO.

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образцов, закаленных от 1223 ± 50 К после второго обжига, а также структура и параметры решетки основной фазы

Номер образца	Состав исходной смеси	Состав основной и второй фазы	Основная фаза	
			Структура	Параметр решетки, Å
1	$CaO + Fe_2O_3$	$CaFe_2O_4$	Гексагональная	—
2	$ZnO + Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4$	Шпинельная	8.445 ± 0.002
3	$CaO + ZnO + Fe_2O_3$	$ZnFe_2O_4 + CaO$	”	8.443 ± 0.002
4	$CuO + Fe_2O_3$	$CuFe_2O_4$	”	8.384 ± 0.002
5	$MgO + Fe_2O_3$	$MgFe_2O_4$	”	8.396 ± 0.002
6	$CuO + MgO + Fe_2O_3$	$MgFe_2O_4 + CuO$	”	8.395 ± 0.002

ВЫВОДЫ. Обоснована актуальность установления относительной химической активности оксидов металлов в твердых растворах со структурой шпинели и предложены рентгенографический и магнитный методы ее определения. Магнитный метод рекомендуется использовать только как вспомогательный с целью сокращения объема рентгенографических исследований. Показано, что ряд относительной активности оксидов позволяет прогнозировать в многокомпонентных композициях, какие из оксидов образуют твердые растворы со структурой шпинели, а какие находятся за пределами их стехиометрии. Впервые исследована относительная активность оксидов MO в феррошпинелях типа $MO{\cdot}Fe_2O_3$ и установлено ее снижение в следующем порядке: CoO–NiO–ZnO–CaO–MgO–CuO–CdO. Результаты работы показывают перспективность таких исследований для шпинелей других типов, а также твердых растворов иной природы.

РЕЗЮМЕ. Обгрунтовано актуальність визначення відносної хімічної активності оксидів у твердих розчинах зі структурою шпінелі $MgO{\cdot}Al_2O_3$. Зразки синтезовані керамічним способом з використанням оксидів металів. За допомогою запропонованих рентгенографічного і магнітного методів досліджено відносну активність оксидів MO (M = Ni, Zn, Co, Mg, Ca, Cu, Cd) у феррошпінелях типу $MO{\cdot}Fe_2O_3$ і в порядку її зменшення побудовано ряд: CoO–NiO–ZnO–CaO–MgO–CuO–CdO.

SUMMARY. We grounded actuality of determining relative chemical activity of oxides in solid solutions with spinel structure $MgO \cdot Al_2O_3$. The patterns were synthesised by ceramic way using metal oxides. Relative activity of oxides MO (M = Ni, Zn, Co, Mg, Ca, Cu, Cd) was studied with the help of radiographic and magnetic methods in ferrospinels of the type $MO \cdot Fe_2O_3$ and according to its reduction the following number is made: CoO–NiO–ZnO–CaO–MgO–CuO–CdO.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б.* // Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
2. *Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф.* // Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. -М.: Металлургия, 1970.
3. *Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш.* // Ферриты. -Л.: Энергия, 1968.
4. *Балакирев В.Ф.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск, 1974.
5. *Jigasachi T.* // Trans TMS. Australasian Inst. min. metallurg. Proc. -1965. -**233**. -P. 1848—1854.
6. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Госфизматиздат, 1961.
7. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов: Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
8. *Третьяков Ю.Д.* // Термодинамика ферритов. -Л.: Химия, 1967.
9. *Третьяков Ю.Д.* // Химия нестехиометрических окислов. -М.: Изд-во МГУ, 1974.
10. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А.* // Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.
11. *Зиновик М.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук: -Свердловск, 1985.
12. *Термические* константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко и др. -1972. -Вып. V, ч. 1, 2; 1974. -Вып. VII, ч. 1, 2.
13. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* // Основные термические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.
14. *Tretjakov In.D.* // Ber. Buns. Phys. Chem. -1965. -**69**. -P. 396.
15. *Гордеев Н.* // Журн. неорган. химии. -1963. -**8**. -С. 944.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 05.97.2011

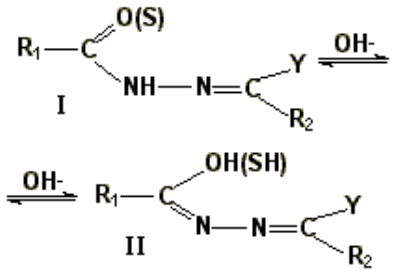
УДК 543.42:541.493:547.288.3

С.М.Сухарев, С.Ю.Чундак, О.Ю.Сухарева

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГІДРАЗОНІВ

Представлено основні напрямки використання гідразонів в аналітичній хімії, а також вказано можливість застосування цих органічних реагентів для визначення металів. Показано, що комплекси гідразонів з іонами металів є перспективними аналітичними формами в спектрофотометрії, флуориметрії та атомно-абсорбційній спектрометрії.

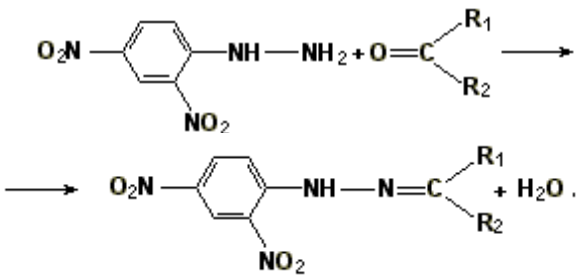
ВСТУП. Органічні похідні гідразину, зокрема гідразони, вже понад 50 років викликають інтерес науковців як аналітичні реагенти, ефективні ліганди в координаційній хімії, а також як біологічно активні речовини [1]. Гідразони — це органічні похідні гідразину, які містять фрагмент =N–N=C=, проте найбільшого значення мають ацилгідразони карбонових кислот (а також тіо- та семікарбазону) наступної загальної формули [1]:



де R_1 — алкіл, арил, NH_2; R_2 — H, CH_3; Y — фрагмент альдегіду або кетону.

Таким гідразонам властива таутомерія і вони можуть перебувати у розчинах та координуватися до іонів металів у амідогідразоновій (I) та гідразон-α-оксиазиновій формі (II), за рахунок чого утворювати комплекси з іонами металів різного складу та типу.

На реакції утворення гідразону базується спектрофотометричне, екстракційно-фотометричне та електрохімічне (електрофорез) визначення карбонільних сполук. Серед аналітичних реагентів цього напрямку найбільш перспективним є 2,4-динітрофенілгідразин [2—4]. Реакція поліконденсації, яка лежить в основі визначення карбонільних сполук, має вигляд:

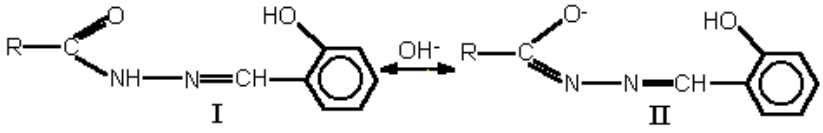


В огляді [5] показано, що гідразони різних класів є перспективними реагентами для визначення іонів металів гравіметричними, спектрофотометричними та флуориметричними методами, причому підбором реагентів та умов проведення реакції можна досягти певної селективності визначення металів. Кількість робіт, присвячених використанню гідразонів для визначення іонів металів, є достатньо значною, тому доцільним є розділення напрямків їх аналітичного використання.

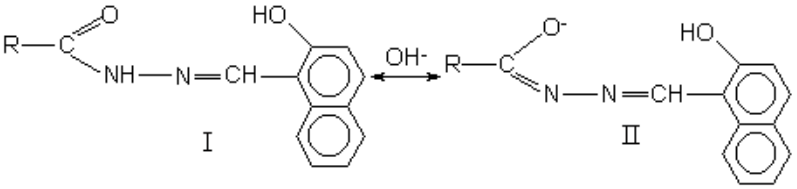
Серед гідразонів, які знайшли використання для спектрофотометричного та флуориметричного визначення металів, важливу роль відіграють ацилгідразони саліцилового альдегіду (АГСА), 2-гідроксинафтальдегіду (АГНА), піровиноградної кислоти (АГПВ), ацетилацетону (АГАА), бензоїлацетону (АГБА), а також відповідні тіо- та семікарбазони. Ці органічні реагенти можуть виступати як бі- (O,N) та тридентатні (O,N,O) ліганди і, в залежності від таутомерної форми, утворювати комплекси різних типів. Загальні формули цих гідразонів та їх таутомерні форми представлені нижче.

Систематизовані дані про кислотно-основні властивості гідразонів є лише для АГСА. Так, згідно з роботою [6] таутомерні переходи АГСА з

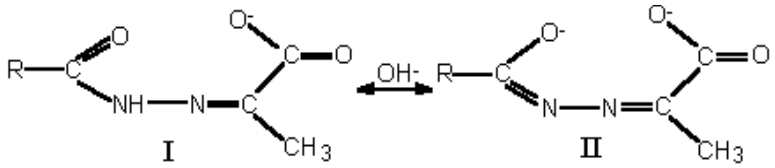
© С.М.Сухарев, С.Ю.Чундак, О.Ю.Сухарева , 2012



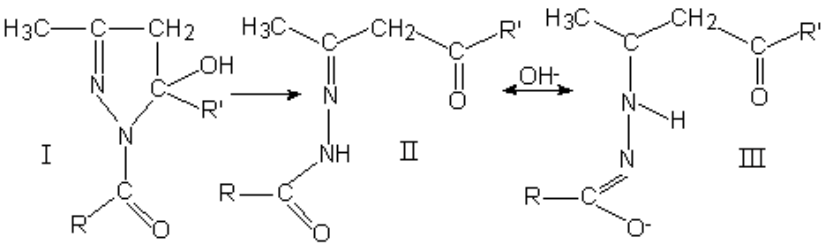
Ацилгідразони саліцилового альдегіду (АГСА);



Ацилгідразони 2-гідроксинафтальдегіду (АГНА);



Натрієві солі ацилгідразонів піровиноградної кислоти (АГПВ);



Ацилгідразони ацетилацетону (АГАА) та бензоїлацетону (АГБА).

амідогідразонової форми (I) у гідразон-α-оксиазинову форму (II) відбуваються у слаболужному середовищі (pK_a~8.00—9.25), що супроводжується депротонізацією гідразону, а при pH>10 проходить дисоціація реагентів за другим ступенем. Отже, АГСА можна розглядати як слабкі двохосновні кислоти H_2L. Вивчення комплексоутворюючих властивостей АГСА показало, що дані органічні реагенти виступають як тридентатні (O,N,O) ліганди, причому в кислому середовищі в комплексах металів вони реалізують амідогідразонову форму, виступаючи як одноосновна кислота, а в лужному — гідразон-α-оксиазинову форму, виступаючи як двохосновна кислота [6—9]. Спектрофотометричні характеристики АГСА та їх комплексів з іонами Al(III), які представлені у роботі [6], вказують, що таутомерний перехід гідразонів у гідразон-α-оксиазинову форму супроводжується появою максимуму в більш довгохвильовій області спектру (λ ~ 360—395 нм). Як приклад, на рис. 1 представлено світлопоглинання саліциліденгідразону капронової кислоти (СГКК) при різних pH розчинів. Комплексоутворення сприяє таутомерному переходу АГСА у гідразон-α-оксиазинову форму в більш кислій області у порівнянні з таутомерією гідразонів, про що свідчить поява максимумів світлопоглинання комплексів АГСА з Al(III), які відповідають максимумам світлопоглинання відповідних гідразонів у формі (II) [6].

У роботі [10] показано, що ацилгідразони β-дикетонів (АГАА, АГБА) у розчинах та кристалічному стані перебувають переважно в оксипіразолоновій формі (I), а реалізація гідразонної (II), єнгідразинової та єнгідразин-α-оксиазинової (III) форми реагентів можлива в процесі комплексоутворення [11, 12]. Тому кількісних параметрів щодо таутомерії цих реагентів у літературі немає.

Систематизовані дані щодо таутомерії АГНА та АГПВ у літературі відсутні, але на можливість

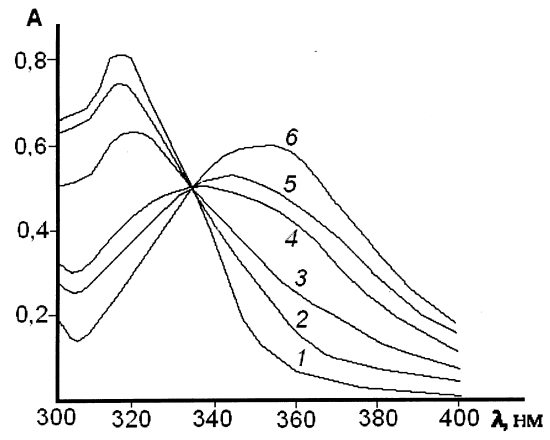


Рис. 1. Світлопоглинання розчинів СГКК при різних значеннях pH середовища: *1* — 7.1; *2* — 7.8; *3* — 8.3; *4* — 8.8; *5* — 9.2; *6* — 10.1 [6]. $C_{СГКК}$ = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3; 5 % об. ДМФА; l = 1.0 см.

реалізації в комплексах металів різних таутомерних форм цих реагентів вказують роботи [13—15].

Отже, кислотно-основні властивості АГСА, АГНА та АГПВ є схожими і вони реалізують гідразон-α-оксиазинову форму в лужному середовищі.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ. Можна виділити два основних напрямки використання гідразонів для спектрофотометричного визначення металів: утворення забарвлених комплексів металів, які або придатні для спектрофотометричного визначення у водному чи водно-органічному розчинах, або для екстракційно-фотометричного визначення, а також утворення іонних асоціатів (ІА) аніонних комплексів металів з гідразонами та катіонами барвників.

Спектрофотометричне визначення іонів металів, де як аналітичні форми використовуються комплекси металів з гідразонами, посідає важливе місце в аналітичній хімії алюмінію, ванадію, індію та інших металів. Як аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення металів запропоновано ряд гідразонів різного типу [16—40], серед яких найбільшого значення мають похідні саліцилового та дигідроксибензальдегіду, піколінового альдегіду, дипіридилкетону та інші. У комплексах металів гідразони реалізують як амідогідразонову форму, так і гідразон-α-оксиазинову форму, що забезпечує достатню контрастність кольорових реакцій. Забарвлені комплекси металів з гідразонами утворюються переважно у слабокислому середовищі, причому вибірковість деяких таких реакцій є досить високою, особливо щодо іонів V(V), Al(III), Fe(II, III), Co(II). Так, згідно з [16] спектрофотометричному визначенню алюмінію з ізонікотиноїлгідразоном саліцилового альдегіду (ІГСА) не заважають 100-кратні кількості Be(II), тоді як при використанні хромазуролу-S чи еріохромціаніну-R визначенню алюмінію заважають будь-які кількості берилію [41]. Тому комплекси металів з гідразонами як аналітичні форми знайшли використання для вирішення конкретних аналітичних завдань, зокрема для спектрофотометричного визначення алюмінію в присутності берилію [16], цинку — в питній воді та лікарських засобах [17], феруму — у водах [18], торію — в оборотних водах АЕС [19], ванадію — в сталях, свинцево-ванадієвих концентратах та фосфатній кислоті [20] тощо. В той же час коло об'єктів аналізу, де можуть бути використані такі аналітичні форми, є обмеженим. Для аналізу об'єктів із складною матрицею, таких як гірські породи, промислові стічні води та інші, гідразони не знайшли широкого застосування, що зумовлено недостатньою вибірковістю і чутливістю кольорових реакцій гідразонів з іонами металів. Для порівняння спектрофотометричних методів визначення металів з використанням гідразонів у табл. 1 представлено деякі хіміко-аналітичні параметри таких аналітичних форм. Дані таблиці показують, що реагенти недостатньо чутливі до визначуваних іонів металів, молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексів не перевищує $4.8\cdot 10^4$, тому для визначення надмалих кількостей металів, зокрема при проведенні фонового моніторингу об'єктів довкілля, гідразони не можуть конкурувати з відомими хромогенними реагентами. Але пошук нових аналітичних форм на основі комплексів металів з гідразонами є перспективним, з огляду на можливість вирішувати певні аналітичні завдання з їх використанням.

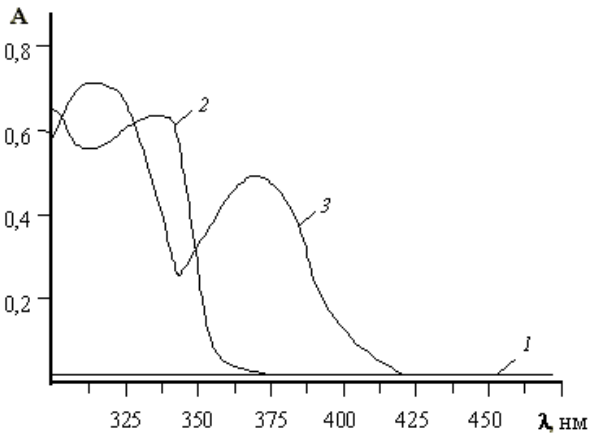


Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів: *1* — Al^{3+}= $=2\cdot10^{-4}$; *2* — ІГСА = $2\cdot10^{-4}$ моль/дм^3; *3* — Al-ІГСА-комплекс, Al^{3+} $=4\cdot10^{-4}$; ІГСА $=2\cdot10^{-4}$ моль/дм^3; *l* = 1.0 см [16].

Для унаочнення практичної доцільності використання комплексів металів з гідразонами для їх спектрофотометричного визначення на рис. 2 представлено спектри світлопоглинання ІГСА та його комплексів з іонами Al(III) при pH 5.0 [16]. Видно, що максимум світлопоглинання комплексу знаходиться при 375 нм, причому поглинання самого реагенту при зазначеній довжині хвилі практично відсутнє. Згідно з даними роботи [16], визначенню 2.1 мкг/см^3 Al(III) з ІГСА при pH 5.0 не заважають іони Be(II) до 200 мкг/см^3, Co(II),

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які використовуються для їх спектрофотометричного визначення

Іон металу	Реагент, R	Me:R	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max}, нм	Умови визначення	Література
Al(III)	Ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду	1:1	1.27	375	pH~5.0	[16]
	Ізонікотиноїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофенону	1:2	2.5	370–400	pH 4.5	[21]
Th(IV)	Ізонікотиноїлгідразон 2,4-дигідроксибензальдегіду	1:1	2.2	390	pH 2–8	[19]
Ga(III)	Ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду	1:2	3.4	390	pH~5.0	[28]
In(III)	Ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду	1:2	3.2	380	pH~5.0	[28]
Co(II)	2,2'-Дипіридил-2-піпидилгідразон	1:2	3.2 4.2	480 500	pH 3–11, $HClO_4$	[27]
Pd(II)	Феніл-2-піколілкетон-піридилгідразон	1:2	1.9	420	pH 5.9	[29]
Zn(II)	Бі-2-піридилкетон бензоїлгадразон	—	3.64	—	pH 5.5, 50 %-й етанол	[22]
V(V)	Піридин-2-ацетальдегід саліцилоїлгідразон	1:1	1.87	415	pH 4.0, хлороформ	[20]
Fe(II, III)	2,2'-Дипіридил-2-бензотіазоліл-гідразон, тритон X-100	1:3	3.41 1.23	427, 615	pH 4.5–8.4 pH 3.0–9.6	[18]
Ti(IV)	1,2-Циклогексадіон біс-бензоїлгідразон	1:2	1.05	477	pH 1.75–3.0	[25]
Ni(II)	Піколінальдегід саліцилоїлгідразон	1:2	3.9	375	—	[35]
Zn(II)	Піколінальдегід саліцилоїлгідразон	1:2	4.8	365	—	[35]

Примітки. ε — Молярний коефіцієнт світлопоглинання, моль$^{-1}$·см$^{-1}$; λ_{max} — максимум світлопоглинання розчину (екстракту) комплексу металу, нм.

Cr(III), Zn(II), Cd(II) та Hg(II) — до 20 мкг/см^3 і деякі інші катіони та аніони.

ІА аніонних комплексів металів з гідразонами (АГСА, АГПВ, АГАА, АГБА) та ціаніновими барвниками (ЦБ) є більш ефективними аналітичними формами для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів, ніж забарвлені комплекси металів з гідразонами. Однозарядні аніонні комплекси із зазначеними гідразонами в лужному середовищі, коли гідразони реалізують гідразон-α-оксиазинову таутомерну форму, утворюють лише тризарядні катіони металів, що забезпечує достатню селективність їх визначення. В лужному середовищі стійкими є ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3*H*-індолію, зокрема астрафлоксин FF (АФ) [42, 43], тому саме він найбільш часто використовується для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ІА з гідразонами та ЦБ. Такі аналітичні форми знайшли використання для визначення алюмінію [6, 14, 44—46], хрому (III) [15, 47], галію та індію [48, 49], родію (III), іридію (III) та рутенію (III) [50—54], а також інших металів [55—58].

За нормальних умов з реагентами АГСА або АГПВ у присутності АФ утворюють ІА лише Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), РЗЕ(III) та Fe(III), а при нагріванні розчинів металів з гідразонами (для активізації процесів комплексоутворення) — також Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III). Додавання окисників у лужному середовищі приводить до окиснення Co(II) та Mn(II) до Co(III) і Mn(III), які

Таблиця 2

Хіміко-аналітичні характеристики ІА металів з гідразонами та ціаніновими барвниками (Me:L:R = 1:2:1)

Іон металу	Реагенти (L^{2-}, R^{+})	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max}, нм	Умови визначення, заважаючі речовини	Література
Al(III)	Саліциліденгідразон капронової кислоти, АФ	11.3	561	pH 6.9–9.9 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Cu, Ga, In, Tl, РЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. Fe та Cu маскують тіосульфатом та 1,10-фенантроліном, фториди — розчином бури	[6, 44]
	4-Нітробензоїлгідразон піровиноградної кислоти, ДІДК	15.5	675	pH 5.0–9.1 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Ga, In, Tl, РЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. Fe маскують 1,10-фенантроліном, фториди — розчином бури	[14]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ, крохмаль	7.3	588	pH 6.5–9.6. Заважаючі — аналогічно	[46]
In(III)	4-Нітробензоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	12.4	561	pH 5.1–9.4 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, Tl, РЗЕ. Fe та Al маскують фторид-іонами	[48]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ, ОП-10	9.1	575	pH 6.7–9.6. Заважають Fe, Al, Ga, Tl, РЗЕ. Fe та Al маскують фторид-іонами	[49]
Cr(III)	1-Нафтоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	9.7	561	pH 5.7–7.8 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, In, Tl, РЗЕ, Rh(III), Ir(III), Ru(III). Fe та Al маскують фторид-іонами	[47]
Rh(III)	Бензоїлгідразон піровиноградної кислоти, АФ	10.5	562	pH 6.0–9.0 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Al, Ga, In, Tl, РЗЕ, Cr(III), Ir(III), Ru(III). Fe та Al маскують фторид-іонами	[54]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ	11.2	560	pH 7.5–9.8 (екстрагент толуен). Заважають Fe, Cu, Al, Ga, In, Tl, РЗЕ, Au(III), Ru(III, IV), тощо. Вплив Cu усувають тіосульфатом, Fe, Ga, In — унітіолом, Al — фторид-іонами	[51–53]
Fe(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	8.8	560	pH 5.7–9.6 (екстрагент толуен). Заважаючі відсутні в умовах надлишку реагенту	[55]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, ПВ	6.84	575	pH 13 (екстрагент толуен). Заважають Mn та Co, вплив яких усувають гідроксиламіном	[56]
Co(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	5.9	560	pH 6.0–9.06 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Mn. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[55]
Mn(III)	Бензоїлацетонат 1-нафтоїлгідразону, АФ	4.9	560	pH 6.0–9.06 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Co. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[55]
	Саліциліденгідразон бензойної кислоти, АФ	10.7	563	pH 10–13 (екстрагент толуен). Заважають Fe та Co. Вплив Fe усувають фторид-іонами	[58]

Примітки: АФ — астрафлоксин FF; ДІДК — N,N'-диметиліндодикарбоціанін; ПВ — пінавердол.

також утворюють ІА із зазначеними реагентами. Хоча поведінка більшості ІА металів з гідразонами та ЦБ є схожою, варіюванням умов реакції, підбором реагентів та використовуючи маскування можна досягти високої селективності визначення металів, а інтенсивне власне забарвлення АФ забезпечує високу чутливість реакцій.

Використання сильнолужного середовища (pH ~ 13) забезпечує селективне визначення Fe, Co та Mn з АГСА та ЦБ, адже при таких значеннях pH розчину комплекси Al, Ga, In, Tl та РЗЕ гідролізують і не заважають визначенню [56—

58]. Особливу поведінку мають ацилгідразони β-дикетонів (АГАА, АГБА), що, як зазначалося раніше, у розчинах перебувають в оксипіразолоновій формі (I), а реалізація гідразонної (II) та єнгідразин-α-оксиазинової (III) форми можлива лише в процесах комплексоутворення, зокрема з *d*-металами. Це забезпечує високу селективність утворення однозарядних аніонних комплексів Fe(II, III), а при використанні окисників — Mn(III) та Co(III) [55].

Для оцінки аналітичних можливостей ІА металів з гідразонами та ЦБ у табл. 2 представлені деякі хіміко-аналітичні характеристики ІА металів. Аналіз даних табл. 2 свідчить, що ІА металів з гідразонами та ЦБ властива висока чутливість [$\varepsilon \sim (0.9–1.5)\cdot 10^5$] та достатня вибірковість реакції. Крім того, поєднання екстракції та фотометричного визначення дозволяє проводити 5–50-кратне концентрування визначуваних елементів. Важливу роль такі аналітичні форми відіграють в аналітичній хімії Al(III), Cr(III), Fe(II, III), Mn(II), Co(II) та Rh(III). Так, визначенню алюмінію з похідними АГПВ, згідно з роботою [14], заважають Fe(II,III), Ga(III), In(III), Tl(III), РЗЕ, фториди, тартрати, оксалати. В реальних об'єктах слід враховувати вплив феруму (маскують тіосульфатом та 1,10-фенанатроліном), а також фторидів (маскують розчином бури). При використанні реагентів АГСА заважають також іони Cu(II), вплив яких усувають тіосульфатом. Тому такі аналітичні форми визначення алюмінію є більш ефективні, ніж на основі його комплексів з хромазуролом-S або еріохромціаніном-R, і з використанням ІА алюмінію з гідразонами та ЦБ розроблені методики його визначення у бронзах і латунях без відділення основи сплаву [6], водах [14, 44—46], повітрі [59], грунтах [60] та харчових продуктах [61]. Методики прості у виконанні і мають задовільні метрологічні характеристики. Прямому екстракційно-фотометричному визначенню хрому (III) з АГПВ та АФ у реальних об'єктах заважають лише Al(III) та Fe(II, III), які добре маскуються фторид-іонами, тому розроблено прості і надійні методики визначення хрому у водах та сплавах [15, 47]. Висока селективність утворення та екстракції ІА феруму (III) з гідразонами та ЦБ дозволяє ефективно його визначати в мінеральних водах та хімічних реактивах [55, 56]. Селективність реакції утворення ІА феруму з гідразонами та ЦБ є вищою, ніж у реакції феруму (II) з 1,10-фенантроліном. Тому ІА металів з гідразонами та ЦБ можуть бути використані для контролю вмісту сполук металів у біологічних об'єктах та об'єктах довкілля, лікарських засобах, харчових продуктах тощо. Таким чином, пошук нових аналітичних форм типу ІА металів з гідразонами та ЦБ є перспективним з огляду на можливу вибірковість та високу чутливість таких реакцій.

На основі ІЧ- та ПМР-спектроскопічних досліджень ІА металів після екстракції [6, 14, 15, 44—55] встановлено, що гідразони реалізують гідразон-α-оксиазинову форму і до складу ІА ліганди входять у депротонованих формах. Саме тому утворення та екстракція ІА металів з гідразонами та ЦБ відбувається у лужному середовищі. Так, згідно з даними [6, 45], утворення та екстракція ІА алюмінію з АГСА та АФ проходить при pH >7.0, а в сильнолужному середовищі, за рахунок гідролізу комплексів алюмінію, екстракція ІА алюмінію знижується. На рис. 3, як приклад, представлена залежність оптичної густини толуенних екстрактів ІА алюмінію з бензоїлгідразоном саліцилового альдегіду (БГСА), ІГСА та АФ від величини pH водного розчину [6, 46]. Утворення та екстракція ІА алюмінію починається при pH > 6 і досягає максимуму при pH ~ 7, що пояснюється таутомерним переходом лігандів у гідразон-α-оксиазинову форму з формуванням аніонного комплексу алюмінію, який, в свою чергу,

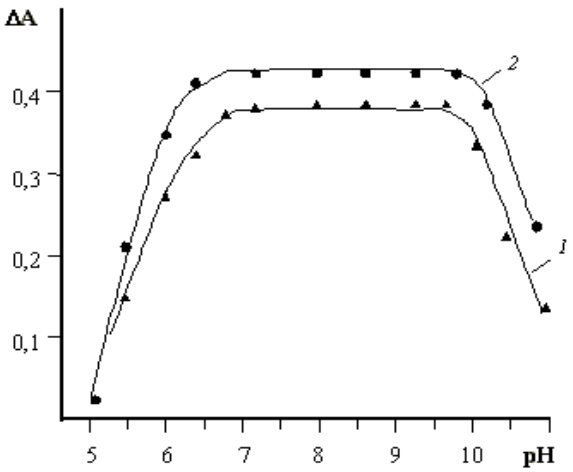


Рис. 3. Вплив pH середовища на екстракцію толуеном ІА Al(III) з БГСА та АФ (*1*) [6], ІГСА та АФ (*2*) [46]: $C_{Al(III)} = 2\cdot 10^{-5}$; $C_{БГСА} = C_{ІГСА} = 2\cdot 10^{-4}$; $C_{АФ} = 1\cdot 10^{-4}$ моль/дм^3; l = 0.3 см; λ = 540 ± 10 нм.

утворює ІА з АФ, а падіння оптичної густини екстрактів при pH >10 — гідролізом відповідних комплексів.

Максимум світлопоглинання екстрактів ІА металів з гідразонами та ЦБ зумовлений поглинанням барвника, хоча в спектрах екстрактів ІА наявний менш інтенсивний максимум поглинання комплексів металів з гідразонами. На рис. 4 в якості прикладу представлено спектри світлопоглинання толуенних екстрактів ІА алюмінію з БГСА та АФ [6].

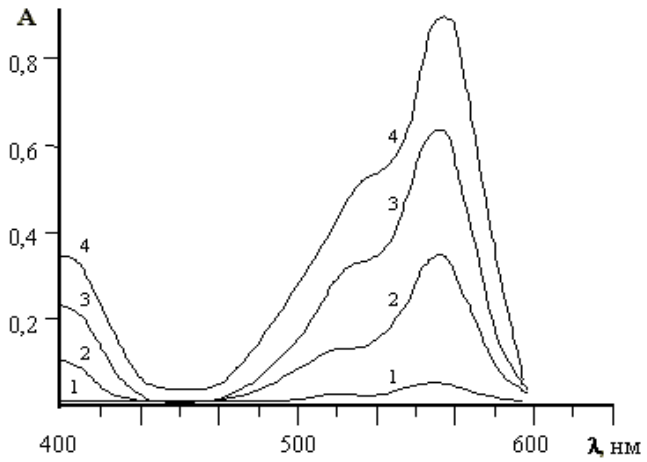


Рис. 4. Спектри світлопоглинання толуенних екстрактів ІА алюмінію з БГСА та АФ [6] при різних концентраціях алюмінію $C_{Al(III)}$, моль/дм^3: *1* — 0 (контрольний дослід); *2* — $1\cdot10^{-5}$; *3* — $2\cdot10^{-5}$; *4* — $3\cdot10^{-5}$. $C_{БГСА} = 5\cdot10^{-4}$; $C_{АФ} = 1.5\cdot10^{-4}$; *l* = 0.3 см; pH 7.2.

Відомі методи спектрофотометричного визначення алюмінію, галію та індію у вигляді їх ІА з БГСА та АФ у присутності неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) для солюбілізації ІА [46, 49]. Спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання ІА металів відносно поглинання розчину барвника, хоча контрастність реакцій є малою ($\Delta\lambda \sim 40$—50 нм). В той же час поглинання розчину АФ при максимумі світлопоглинання ІА металів практично відсутнє. Тому такі аналітичні форми використані для спектрофотометричного визначення алюмінію у питних та річкових водах [46], а галію та індію — у складних халькогенідах [49], але вони не можуть бути використані при аналізі складних об'єктів і поступаються за можливостями екстракційно-фотометричним методам.

Полімеризація гідразонів є одним із напрямків перспектив пошуку нових аналітичних форм за їх участю, зокрема для визначення металів у вигляді їх ІА з полімерними реагентами та ЦБ методом твердофазної спектрофотометрії [62].

Отже, гідразони є ефективними реагентами для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів.

ФЛУОРИМЕТРІЯ. Для флуориметричного визначення катіонів металів знайшли використання гідразони тих же класів, що і в спектрофотометрії. Характерною особливістю гідразонів як флуориметричних реагентів є достатньо висока селективність щодо визначуваних металів та чутливість, а також низькі значення аналітичного сигналу контрольних дослідів.

Найбільш широкий асортимент гідразонів як флуориметричних реагентів існує для визначення алюмінію [13, 63—71]. Ряд гідразонів запропоновано для флуориметричного визначення галію [72—74], купруму [75, 76], цинку [77—79], стронцію [80], скандію [81]. В табл. 3 представлено деякі хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які застосовуються у флуориметричному аналізі. Дані таблиці показують, що гідразони як аналітичні реагенти є чутливими щодо визначуваних металів. Якщо як флуориметричні реагенти для визначення скандію, галію та цинку гідразони не можуть конкурувати з полі-

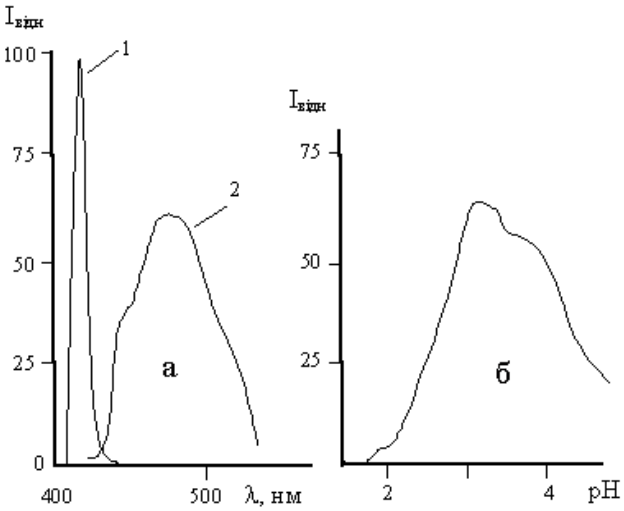


Рис. 5. Спектри флуоресценції реагенту 4ГБГН (*1*) та його комплексу з алюмінієм (*2*) при pH 3.3 (*а*) та вплив кислотності середовища на інтенсивність флуоресценції розчинів комплексу алюмінію з 4ГБГН при $\lambda_{макс}$ (*б*) [13]: $C_{4ГБГН} = 0.018$ % об; $C_{Al} = 1.48\cdot10^{-6}$ г·іон/дм^3; ацетон — 60 % об.

Таблиця 3

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів металів з гідразонами, які використовуються для їх флуориметричного визначення

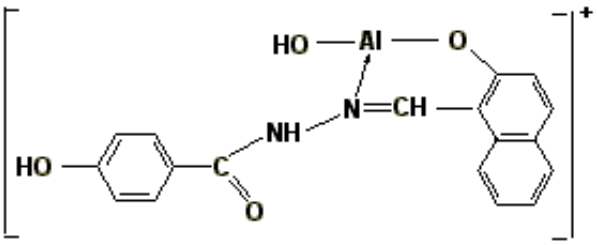
Іон металу	Реагент, R	Me:R	МВ, нг/см^3	λ_{max1} / λ_{max2}, нм	Умови визначення	Література
Al(III)	Бензоїлгідразон-2,4-дигідроксиацетофенону	1:3	0.2	369 / 436,8	pH 4–5	[70]
	Ізонікотиноїлгідразон піридоксалу	1:1	0.2	410 / 453	pH 4.85	[69]
	4-Гідроксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду	1:1	0.1	415*/ 480	pH 3.3, 60 %-й ацетон	[13]
	Ізонікотиноїлгідразон 2,4-дигідроксибензальдегіду	1:1	0.5	392/ 484	pH 4.2–4.6, 70 %-й етанол	[63, 64]
	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду (БГСА)	1:3	0.4	375 / 450	—	[68]
Ga(III)	Саліцилоїлгідразон саліцилового альдегіду	1:3	1.4	370 / 455	pH 3.2, 40 %-й етанол	[72]
	2-Фуроїлгідразон ди-2-піридилкетон	—	2.0	395 / 473	pH 3.6–4.1	[73]
	Ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду	1:1	0.4	395 / 480	—	[74]
Cu(II)	4-Гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофенон	1:2	0.2	342.4 / 419.2	pH 11–13 (опт. 12.0)	[75]
	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду (БГСА)	1:1	12.4	300 / 410	pH 9.0	[76]
Zn(II)	Бензоїлгідразон-β-циклодекстрин-*о*-ваніліну	1:1	0.608	396 / 486	pH 8.3 ДМФА	[77]
	4-Метоксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду	1:3	—	– / 485	ДМФА	[78]
	2-Бензотіазолілгідразон саліцилового альдегіду	1:2	3.0	420 / 480	pH 8.6, 50 %-й етанол	[79]
Sr(II)	Саліцилоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду, β-циклодекстрин	1:1	0.083	370 / 485	—	[80]
Sc(III)	Бензоїлгідразон саліцилового альдегіду	1:3	0.025	385 / 455	pH 6.4, 62 %-й етанол	[81]

Примітки. МВ — межа виявлення або визначення елементу; λ_{max1} — максимум світлопоглинання розчину комплексу металу, нм; λ_{max2} — максимум випромінювання комплексу металу, нм; * — максимум флуоресценції реагенту; ДМФА — диметилформамід.

оксифлавонами, оксиазосполуками чи іншими відомими реагентами [82—84], то в аналітичній хімії алюмінію, купруму та стронцію вони можуть відіграти важливу роль.

Серед гідразонів, які запропоновані для флуориметричного визначення алюмінію, найкращі властивості має 4-гідроксибензоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду (4ГБГН) [13]. Цей реагент є більш селективним до алюмінію, ніж оксифлавони, та в 5—7 разів є більш чутливим (межа виявлення — 0.1 нг/см^3), ніж саліцилаль-*о*-амінофенол [85]. На рис. 5, *а* представлені спектри флуоресценції 4ГБГН та його комплексу з алюмінієм, а вплив кислотності середовища на флуоресценцію комплексу з 4ГБГН — на рис. 5, *б* [13]. Видно, що флуоресценція реагенту практично відсутня в межах максимуму флуоресценції комплексу алюмінію.

Вибірковість визначення алюмінію з реагентом 4ГБГН є досить високою. Так, за даними [13], визначенню 0.5 мкг Al в об'ємі 25 см^3 при pH 3.3 не заважають значні кількості ряду аніонів, понад 1000 мкг лужних і лужно-земельних металів та РЗЕ, 100 мкг — Mn^{2+}, 10 мкг — Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zr(IV), 0.1 мкг — Sc^{3+}, V(IV) та V(V), 0.5 мкг — Fe^{3+}, 1 мкг — Cu^{2+} та Ti(IV) тощо. На основі ІЧ-спектроскопічних досліджень авторами роботи [13] приписано бідентатну координацію ліганду в амідогідразоновій формі і запропоновано наступну графічну формулу флуоресцентного комплексу алюмінію з 4ГБГН:



Для флуориметричного визначення купруму найкраще проявив себе 4-гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофенон [75]. Реагент чутливий до купруму (межа виявлення 0.2 нг/см^3) та досить вибірковий. Флуориметричному визначенню купруму з 4-гідроксибензоїлгідразон 2,4-дигідроксиацетофеноном не заважають 10-кратні кількості Pb, 20-кратні — Pd, Ga, V(V), Ag, 100-кратні — Co, Mn, Fe, Ni, Zn, Al, Cr і понад 500-кратні кількості інших компонентів. Реагент є найбільш чутливим і селективним серед флуоресцентних реагентів на купрум [75] і на його основі розроблені методики флуориметричного визначення купруму в мінеральній воді, чаї та волоссі. З огляду на відносно малу кількість ефективних реагентів для флуориметричного визначення купруму [84] гідразони розширюють межі можливостей люмінесцентного аналізу.

Саліцилоїлгідразон 2-гідрокси-1-нафтальдегіду в присутності β-циклодекстрину запропонований для флуориметричного визначення стронцію у мінеральних водах та мідіях [80]. Реагент є чутливим (межа виявлення — 0.083 нг/см^3) та достатньо вибірковим щодо визначуваного компоненту.

Отже, гідразони є ефективними реагентами для флуориметричного визначення деяких металів, зокрема алюмінію, купруму та стронцію, володіють високою чутливістю та достатньою селективністю. Пошук нових аналітичних форм для флуориметричного визначення металів на основі гідразонів є актуальним і перспективним.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ. Органічні реагенти знайшли використання в атомно-абсорбційній спектрометрії (ААС), зокрема в електротермічному варіанті методу, як ефективні модифікатори матриці [87—90]. Більшість таких органічних реагентів утворюють комплекси з визначуваними металами і забезпечують контрольоване хімічне оточення металів у момент стадій піролізу та атомізації [91—93]. Використання таких модифікаторів дозволяє усунути матричні перешкоди, підвищити величину та відтворюваність аналітичного сигналу визначуваного елементу, що покращує метрологічні параметри методу ААС [94—96]. Більшість таких модифікаторів — це комплексні сполуки паладію. Незважаючи на високу ефективність таких модифікаторів, вони є відносно дорогими. Альтернативою їм є органічні реагенти, що утворюють комплекси із визначуваними металами [97].

Серед гідразонів в якості модифікаторів матриці в електротермічному варіанті методу ААС використовуються переважно АГПВ [98—101]. Ці реагенти зарекомендували себе як ефективні модифікатори, тому на їх основі розроблено методики визначення токсичних елементів у харчових продуктах [98], купруму — в природних розсолах та морській воді [99], алюмінію — у водах [100].

Серед досліджених АГПВ найкращими модифікаторами матриці в методі ААС виявилися натрієві солі бензоїлгідразону піровиноградної кислоти (БГПВNa) та ізонікотиноїлгідразону піровиноградної кислоти (ІГПВNa), тому в табл. 4 представлені деякі характеристики впливу цих модифікаторів на визначення металів. З даних таблиці видно, що використання гідразонів приводить до зростання відтворюваності аналітичного сигналу металів, а для деяких елементів, зокрема, Al, Cu, Cr, Ga, In та Cd відбувається підвищення і величини аналітичного сигналу. Включення стадії піролізу (від 500 до 1000 ^{o}C) перед стадією атомізації дозволяє усувати вплив компонентів матриці аналізу без втрати визначуваного елементу, що покращує метрологічні параметри методик визначення металів.

АГПВ як хімічні модифікатори матриці не можуть конкурувати за ефективністю з комплексними сполуками паладію або деякими іншими моди-

Т а б л и ц я 4

Вплив модифікаторів (БГПВNa, ІГПВNa) на аналітичний сигнал металів при їх визначенні методом електротермічної ААС (n=6)

Елемент (концентрація)	Модифікатор	T_{max}, °C	A, A_0	S	$\Delta A = A/A_0$
Cu (0.1 мг/дм^3)	—	—	0.305	0.012	—
	БГПВNa	1000	0.661	0.007	2.12
	ІГПВNa	1000	0.663	0.006	2.17
Cr (0.1 мг/дм^3)	—	350	0.097	0.014	—
	БГПВNa	550	0.286	0.009	2.95
	ІГПВNa	550	0.290	0.008	2.99
Pb (0.1 мг/дм^3)	—	350	0.451	0.010	—
	БГПВNa	500	0.374	0.008	0.83
	ІГПВNa	500	0.392	0.008	0.87
Cd (0.05 мг/дм^3)	—	—	0.481	0.013	—
	БГПВNa	500	0.556	0.009	1.16
	ІГПВNa	500	0.596	0.009	1.24
Mn (0.01 мг/дм^3)	—	500	0.214	0.012	—
	БГПВNa	500	0.199	0.009	0.93
Al (0.2 мг/дм^3)	—	350	0.073	0.015	—
	БГПВNa	550	0.198	0.009	2.71
	ІГПВNa	550	0.207	0.008	2.84
Ga (0.1 мг/дм^3)	—	350	0.173	0.012	—
	БГПВNa	550	0.505	0.008	2.92
	ІГПВNa	550	0.502	0.008	2.90
In (0.1 мг/дм^3)	—	—	0.213	0.011	—
	БГПВNa	550	0.573	0.008	2.69
	ІГПВNa	550	0.581	0.008	2.73

П р и м і т к и. Концентрація модифікаторів складає 0.001 моль/дм^3; T_{max} — максимальна температура стадії піролізу, без втрати аналіту; ΔA — зміна величини аналітичного сигналу в присутності модифікатора; S — середнє значення дисперсії.

фікаторами [87—97], але вони дозволяють вирішувати конкретні аналітичні задачі. Крім того, АГПВ є недорогими і доступними органічними реагентами, добре розчинні у воді, а їх систематичне використання не приводить до накопичення карбонового залишку, що може вплинути на метрологічні параметри методик визначення металів методом ААС.

Найбільшого значення АГПВ мають для визначення алюмінію та купруму. Так, згідно з [99], поєднання ІГПВNa та NH_4NO_3 дозволяє визна чати купрум у розсолах методом ААС, а температура піролізу може бути піднята до 1100 °С без втрати визначуваного компоненту, що приводить до 3-кратного зростання величини аналітичного сигналу. Аналогічні параметри мають лише модифікатори, суміші NH_4NO_3, $Pd(NO_3)_2$, аскорбінова кислота або NH_4NO_3, $Pd(NO_3)_2$, фруктоза. Тому такий модифікатор має практичне значення.

Дані [100] показують, що використання БГПВNa чи ІГПВNa дозволяє ефективно визначати алюміній методом ААС у питних і природних прісних водах з урахуванням можливих полімерних форм металу. Пропонована методика визначення алюмінію методом ААС не поступається за чутливістю та відтворюваністю відомим спектрофотометричним методикам визначення алюмінію у водах.

Таким чином, АГПВ є достатньо ефективними та доступними модифікаторами матриці і можуть бути застосовані для визначення металів методом ААС у різноманітних об'єктах. Доцільним є дослідження гідразонів інших класів у якості модифікаторів матриці у методі ААС, що дозволило б розширити перелік модифікаторів і забезпечити ефективний аналітичний контроль різноманітних об'єктів.

РЕЗЮМЕ. Представлены основные направления использования гидразонов в аналитической химии, а также установлена возможность применения этих органических реагентов для определения металлов. Показано, что комплексы гидразонов с ионами металлов являются перспективными аналитическими формами в спектрофотометрии, флуориметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии.

SUMMARY. The basic directions of the use of hydrazones in analytical chemistry presented and also the prospects of the use of these organic reagents for determination of metals it was shown. It was shown that complexes of hydrazones with the ions of metals are perspective analytical forms in a spectrophotometry, fluorimetry and atomic-absorption spectrometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
2. *Nakao Ariga* // Analyt. Biochemistry. -1971. -**43**, № 2. -P. 446—453.
3. *Vogel M., Buldt A., Karst U.* // Fresenius J. Anal. Chem. -2000. -**366**, № 8. -P. 781—791.
4. *Dossi N., Susmel S., Toniolo R. et al.* // Electrophoresis. -2009. -**30**, № 18. -P. 3465—3471.
5. *Katyal M., Dutt Y.* // Talanta. -1975. -**22**, № 2. -P. 151—166.
6. *Чундак С.Ю., Сухарев С.М.* // Журн. аналит. химии. -1997. -**52**, № 6. -С. 609—614.
7. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., Луков В.В.* // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 11. -С. 2831—2843.
8. *Орисик С.І., Чундак С.Ю., Волков С.В. та ін.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 3—7.
9. *Шульгин В.Ф., Конник О.В., Работягов К.В.* // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 9. -С. 1486—1492.
10. *Юсупов В.Г., Якимович С.М., Насирдинов С.Д., Парпиев Н.А.* // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 2. -С. 415—420.
11. *Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Г.* Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. -Ташкент: "Фан", 1988.
12. *Leovac V.M., Bjelica L.J., Jovanovic L.S., Chundak S.Yu.* // Polyhedron. -1986. -**5**, № 4. -P. 983—990.
13. *Долгорев А.В., Сериков Ю.А., Золотавин В.Л.* // Журн. аналит. химии. -1978. -**32**, № 12. -С. 2357—2361.
14. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Химия и технол. воды. -1996. -**18**, № 5. -С. 486—491.
15. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю.* // Там же. -1997. -**19**, № 1. -С. 14—18.
16. *Vasilikiotis G.S., Tossidis J.A.* // Microchem. J. -1969. -**14**, № 3. -P. 380—384.
17. *Сиварамайях С., Равеендра Редди П.* // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 9. -С. 933—937.
18. *Singh R.B., Odashima T., Ishii H.* // Analyst. -1983. -**108**. -P. 1120—1127.
19. *Sivaramaiah S., Raveendra Reddy, Krishna Reddy V., Sreenivasulu Reddy T.* // J. radioanalyt. and nuclear chemistry. -2000. -**245**, № 2. -P. 367—370.
20. *Garcia-Vargas M., Gallego M., De la Guardia M.* // Analyst. -1980. -**105**. -P. 965—973.
21. *Hug G.A., Rao S.B.* // Indian. J. Chem. -1982. -**A 21**, № 5. -P. 548—549.
22. *Vieira L.E.M., Vieira F.P., Avila-Terra L.H.S. et al.* // Analyt. Letters. -2008. -**41**, № 5. -P. 779—788.
23. *Otomo M., Nakayama I.* // Microchem. J. -1980. -**25**, № 1. -P. 75—81.
24. *Issopoulos P.B., Economou P.T.* // Acta Pharm. Hung. -1993. -**63**, № 1. -P. 28—34.
25. *Garcia-Vargas M., Trevilla S., Milla M.* // Talanta. -1986. -**33**, № 3. -P. 209—214.
26. *Odashima T., Ishii H.* // Analyt. Chim. Acta. -1993. -**277**, № 1. -P. 79—88.
27. *Vasilikiotis G.S., Kouimtzis Th., Apostolopoulou C., Voulgaropoulos A.* // Ibid. -1974. -**70**, № 2. -P. 319—326.
28. *Vasilikiotis G.S., Kouimtzis Th.A., Vasiliades V.C.* // Microchem. J. -1975. -**20**, № 2. -P. 173—179.
29. *Zuhri A.Z.A.* // Spectroscopy Letters. -1991. -**24**, № 2. -P. 255—266.
30. *Garcia-Vargas M., Bautista Rodriguez J.M., Novas S.R., Coy-Yll Avila* // Microchem. J. -1982. -**27**, № 4. -P. 519—529.
31. *Garcia-Vargas M., Belizon M.C., Milla M., Peres-Bustamante J.A.* // Analyst. -1985. -**110**. -P. 51—55.
32. *Samara C., Kouimtzis Th.A.* // Microchem J. -1986. -**33**, № 2. -P. 252—255.
33. *Lucena R.B., Morales E., Gomez-Ariza J.L.* // FARMACO. -1994. -**49**, № 4. -P. 291—295.
34. *Пат. СССР № 1492274.* -Опубл. 07.07.1989.
35. *Gallego M., Garcia-Vargas M., Pino F., Valcarcel M.* // Microchem. J. -1978. -**23**, № 3. -P. 353—359.
36. *Otomo M., Noda H.* // Ibid. -1978. -**23**, № 3. -P. 297—304.
37. *Singh R.B., Jain P., Garg B.S., Singh R.P.* // Annali di Chimica. -1978. -**68**, № 11–12. -P. 1017—1020.
38. *Singh R.B., Jain P., Garg B.S., Singh R.P.* // Analyt. Chimica Acta. -1979. -**104**, № 1. -P. 191—194.
39. *Odashima T., Anzai F., Ishii H.* // Ibid. -1976. -**86**, № 1. -P. 231—236.
40. *Odashima T., Ishii H.* // Ibid. -1975. -**74**, № 1. -P. 61—65.
41. *Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Н.Ф.* // Химия и технол. воды. -1994. -**16**, № 4. -С. 344—360.
42. *Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др.* // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 3. -С. 481—490.
43. *Балог Й.С., Студеняк Я.И., Киш П.П.* // Там же. -1993. -**48**, № 4. -С. 631—643.
44. *Пат. 17348А України. МКИ G01N31/22.* -Опубл. 31.10.97.
45. *Чундак С.Ю., Сухарев С.Н.* // Химия и технол. воды. -1995. -**17**, № 5. -С. 466—469.
46. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Там же. -1996. -**18**, № 3. -С. 254—257.
47. *Пат. України № 55224.* -Опубл. 10.12.2010.
48. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 110—114.
49. *Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.* // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -2010. -Вип. 24. -С. 141—145.
50. *Орысык С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 12. -С. 102—108.
51. *Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І., Чундак С.Ю.* // Там же. -2001. -**67**, № 7. -С. 7—12.
52. *Декларац. пат. України № 42450 А.* -Опубл. 15.10.2001.
53. *Декларац. пат. України № 42451 А.* -Опубл. 15.10.2001.
54. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю.* // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 10. -С. 1030—1035.
55. *Чундак С.Ю., Сухарєв С.М., Леовац В.М.* // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. -1998. -Вип. 3. -С. 150—152.
56. *Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І.* // Там же.

-2000. -Вип. 5. -С. 61—65.
57. *Копін О.І.* // Там же. -2001. -Вип. 6. -С. 37—42.
58. *Копін О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І.* // Там же. -2002. -Вип. 7. -С. 81—88.
59. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.* // Там же. -2003. -Вип. 9. -С. 24—27.
60. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М.* // Там же. -2004. -Вип. 11. -С. 49—52.
61. *Сухарева О.Ю, Сухарев С.М., Федак І.В.* // Там же. -2005. -Вип. 13. -С. 53—56.
62. *Sukharev S.M., Sukhareva O.Yu., Chundak S.Yu.* // Int. conf. ANALYTICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ANALYSIS (AC&CA-05), devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko / Book of abstr.: Kyiv, 2005. -P. 57.
63. *Vasilikiotis G., Voulgaropoulos A., Apostolopoulou C.* // Microchem. J.- 1986. -**34**, № 2. -P. 174—179.
64. *Wang Huiqin, Yang Zhibin* // Chinese J. Analyt. Chem. -1996. -**24**, № 5. -P. 587—590.
65. *Wang Xiaolei, Wang Jingzheng, Li Laizhong, Jiang Chongqiu* // Ibid. -1999. -**27**, № 6. -P. 687—690.
66. *Loannou P.C., Siskos P.A.* // Talanta. -1984. -**31**, № 4. -P. 253—257.
67. *Cano-Pavon J.M., Trujillo M.L., Garcia De Torres A.* // Analyt. Chimica Acta. -1980. -**117**, № 1. -P. 319—327.
68. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huiming* // Chinese J. Analyt. Chem. -1992. -**20**, № 1. -P. 11—14.
69. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huitning* // Ibid. -1993. -**21**, № 11. -P. 1340—1343.
70. *Liu Jianning, Zhang Bing, Shang Hong et al.* // Chinese J. Health Laboratory Technology. -2002. -№ 2. -P. 147—148.
71. *Callejon Mochon M., Centeno Gallego M., Guiraum Perez A.* // Talanta. -1986. -**33**, № 7. -P. 627—630.
72. *Tang Bo, Jiang Chongqiu, Fu Hongyan, Lu Ping* // Chinese J. Analyt. Chem. -1996. -**24**, № 4.- P. 467—470.
73. *Salgado M., Bosch Ojeda C., Garcia de Torres A., Cano Pavon J.M.* // Analyst. -1988. -**113**. -P. 1283—1285.
74. *Cui Wan-cang, Tang Bo, Shi Hui-ming* // Chem. J. Chinese University. -1992. -№ 3. -P. 311—314.
75. *Liu Jian-ning, Zhang Bing, Wu Bo-wan, Yu Xin-qiao* // Chinese Chem. Soc. -2004. -**51**, № 1. -P. 79—83.
76. *Jiang Chong-Qiu, Tang Bo, Fu Nong-Yan et al.* // Chem. J. Chinese University. -1996. -№ 1. -P. 49—51.
77. *Tang Bo, Zhang Jie, Wang Xu et al.* // Chinese J. Analyt. Chem. -2002. -**30**, № 10. -P. 1196—1200.
78. *Fan Naiying, Gao Shan, Huo Lihua et al.* // Ibid. -2005. -**33**, № 6. -P. 751—754.
79. *Cui Wancang, Tang Bo, Shi Huiming* // Chinese J. Analyt. Laboratory. -1992. -№ 4. -P. 24—27.
80. *Jiang Chongqiu, Wang Jingzheng, Xu Xiufang, Tang Bo* // Chinese J. Analyt. Chem. -1998. -**26**, № 2. -P. 129—132.
81. *Tang Bo, Jiang Chongqiu, Zhang Xiaogang, Du Mingcheng* // Ibid. -1997. -**25**, № 6. -P. 683—685.
82. *Комисарова Л.Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия. -М.: Эдиториал УРСС, 2001.
83. *Дымов А.М., Савостин А.П.* Аналитическая химия галлия. -М.: Наука, 1958.
84. *Живописцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975.
85. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. -М.: Наука, 1971.
86. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. -М.: Наука, 1990.
87. *Алемасова А.С.* Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. -Донецк: Изд-во Донецк. гос. ун-та, 1997.
88. *Волынский А.Б.* // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 10. -С. 1015—1032.
89. *Bruhn C.G., Neira J.Y., Valenzuela G.D., Nobrega J.A.* // J. Anal. At. Spectrom. (JAAS). -1998. -**13**, № 1. -P. 29—35.
90. *Butler O.T., Cook J.M., Miles D.L. et al.* // Ibid. -2009. -**242**, № 2. -P. 131—177.
91. *Щепина Н.Д., Алемасова А.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2005. -№ 1. -С. 7—12.
92. *Щепина Н.Д., Алемасова А.С.* // Вопр. химии и хим. технол. -2004. -№ 6. -С. 19—24.
93. *Алемасова А.С., Высоцкий Ю.Б., Щепина Н.Д., Муратов Д.В.* // Методы и объекты химического анализа. -2006. -**1**, № 2. -С. 108—115.
94. *Алемасова А.С., Рафалюк В.В., Морева В.В.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 12. -С. 112—117.
95. *Игнатова С.Н., Волынский А.Б.* // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 11. -С. 1158—1162.
96. *Алемасова А.С., Рафалюк В.В., Щепина Н.Д., Романов С.Н.* // Аналитика и контроль. -2001. -**5**, № 1. -С. 4—13.
97. *Алемасова А.С.* Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Дніпропетровськ, 2000.
98. *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 51—54.
99. *Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В.* // Химия и технол. воды. -2004. -**26**, № 6. -С. 567—573.
100. *Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю.* // Там же. -2010. -**32**, № 4. -С. 408—414.
101. *Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М, Сухарева О.Ю.* // Тези доп. річної сесії наук. ради НАН України з проблем "Аналітична хімія". -Київ: Вид-во Київ. націон. ун-та ім. Тараса Шевченка, 2011.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.07.2011

УДК 543.215 [661.847’848 + 66.096.4]

Е.А.Цыганович, А.К.Трофимчук, Л.И.Савранский

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd(II) И Zn(II), ОСНОВАННЫЕ НА ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Предложен способ концентрирования Cd (II) и отделения его от Zn(II) из водных растворов их сульфодитизонатных комплексов сорбцией на силикагеле, активированном N-пропил-N’-аллилтиомочевиной. Количество сорбированного Cd (II) измерено по интенсивности спектров диффузного отражения сорбента. Мешающее влияние Cu (II) рекомендовано устранять путем ее предварительного сорбционного отделения меркаптопропилсиликагелем.

ВВЕДЕНИЕ. Использование экономичных, не требующих дорогого оборудования, фотометрических методов анализа широко используется для определения микроколичеств Cd (II) и Zn (II) с применением дитизона в качестве аналитического реагента [1]. Однако при совместном присутствии в анализируемом объекте Cd (II) и Zn (II) требуется либо их разделение, либо маскирование одного из них. Обстоятельствами, затрудняющими определение Cd (II) в присутствии Zn (II), являются их одинаковые степени окисления и аналогичные химические свойства.

Разработаны экстракционно-фотометрические аналитические методы [2, 3] раздельного определения Cd (II) и Zn (II), основанные на различии скоростей образования их комплексов.

В хроматографическом методе [4] цинк и кадмий также определялись раздельно при их совместном присутствии, но механизм разделения авторами не обсуждался.

Ранее была исследована сорбция ионов Cd(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью N-пропил-N’-аллилтиомочевинными группами (АПТМС) и показано, что количественное извлечение иона металлов из растворов происходит в одинаковых условиях — в области pH 7–9 [5]. Это обусловлено близкими значениями констант устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия и цинка: $lg\beta_2(Zn) = 0.75$, $lg\beta_2(Cd) = 1.89$ [6]. Было показано, что концентрирование ионов Cd(II) и Zn(II) на АПТМС перспективно для их последующего твердофазно-фотометрического определения с 4-(2-пиридилазо)резорцином, с которым они образуют окрашенные соединения на поверхности сорбента. Однако в изученных условиях оба металла сорбируются на АПТМС в одинаковой мере, что не позволяет определять содержание каждого из них раздельно.

Ди-(*n*-сульфофенил)-тиокарбазон (далее — *n*-сульфодитизон, Dtzs) в виде его динатриевой соли используется в фотометрическом и титриметрическом методах анализа ионов металлов [7]. Реактив в кислой среде представлен формулой H_2Dzs^{2-}. *n*-Сульфодитизон взаимодействует с ионами Cd(II) и Zn(II) в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде и образует окрашенные в красный цвет комплексы состава $M(HDzs)_2^{4-}$ с $\lambda_{max} = 530$ нм. При этом устойчивость сульфодитизонатных комплексов цинка и кадмия почти одинакова — $lg\beta_2(Zn(HDzs)_2^{4-}) = 8.49$; $lg\beta_2(Cd(HDzs)_2^{4-}) = 8.09$. В сильнощелочной среде (pH ≥ 10) образуются окрашенные в малиновый цвет комплексы состава $M(Dzs)_2^{6-}$. Исследование сорбции комплексов Cd(II) и Zn(II) с *n*-сульфодитизоном на АПТМС показало, что в определенных условиях сорбируется только комплекс кадмия. Этот факт послужил основой создания методики твердофазно-фотометрического определения кадмия в присутствии цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения АПТМС использовали силикагель Silika Gel 60 фирмы Merck (фракция 0.16—0.2 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность 260 $м^2/г$). Синтез сорбента с привитыми группами N-пропил-N’-аллилтиомочевины описан в работе [8].

Растворы Cd (II), Zn (II) и Cu (II) готовили на основе стандартных образцов состава растворов, изготовленных в СКТБ Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины. Исходный раствор *n*-сульфодитизона (Na_2H_2Dzs) с кон-

© Е.А.Цыганович, А.К.Трофимчук, Л.И.Савранский , 2012

центрацией $2 \cdot 10^{-3}$ М получали растворением навески его динатриевой соли в дистиллированной воде.

Сорбцию Cd (II) с *п*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС проводили в статических условиях: в мерную колбу объемом 25 $см^3$ вносили раствор нитрата кадмия с определенной концентрацией металла, добавляли раствор *п*-сульфодитизона в избытке по отношению к ионам металла и доводили до метки 0.5 М раствором HNO_3. В течение 10—60 мин раствор контактировали с навеской сорбента (0.1 г), после чего сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали от избытка красителя 0.1 М раствором HNO_3.

Содержание металлов в равновесных растворах контролировали на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-2М с пламенным атомизатором (воздушно-ацетиленовая смесь, аналитические линии для кадмия — 228.8, цинка — 213.9 и меди — 324.7 нм) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectroflame modula (Германия).

Электронные спектры диффузного отражения адсорбата кадмия с *п*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС фиксировали на спектрофотометре UVVIS Specord M 40.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При наличии избытка *п*-сульфодитизона в растворе, содержащем ионы Zn(II) и Cd(II) на фоне 0.1—2 М HNO_3 в мольном соотношении M : Dzs = 1:(2–7), происходит количественное извлечение кадмия сорбентом АПТМС (рис. 1), в то же время цинк в этих условиях не сорбируется.

Столь существенное различие в образовании разнолигандных тиомочевинно-дитизонатных комплексов Zn(II) и Cd(II) на АПТМС, несмотря на близость устойчивости их тиомочевинных и дитизонатных комплексов, не согласуется с установленным нами правилом [5] о том, что чем выше стойкость комплексов ML_1 на поверхности и чем ниже она для соединений ML_2 в растворах, тем больше степень образования разнолигандного поверхностного комплекса SiO_2-L_1ML_2. Возможность сорбции сульфодитизонатного комплекса кадмия на АПТМС в присутствии цинка указывает на необходимость уточнения известных констант устойчивости дитизонатов цинка и кадмия. Однако, по всей видимости, столь неожиданное различие в образовании разнолигандных комплексов Cd(II) и Zn(II) обусловлено их относительны-

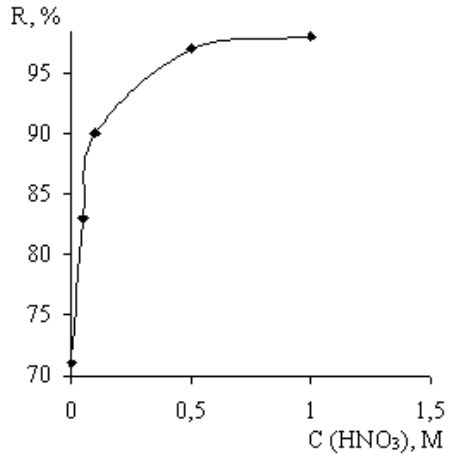


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов Cd(II) на АПТМС в присутствии 5-кратных избытков *п*-сульфодитизона от концентрации азотной кислоты. C^0_{Cd} = 2 мкг/$см^3$, V = 25 $см^3$, $m_{АПТМС}$ = 0.1 г, τ = 60 мин.

ми размерами, приводящими к тому, что цинк образует устойчивые комплексы с моно- и бидентатными лигандами преимущественно с координационным числом 4 и тетраэдрической конфигурацией, а кадмий — с координационным числом 6 и октаэдрической конфигурацией. Эта особенность комплексообразования Cd(II) и Zn(II) давно установлена для неводных растворов [9]. Химические формы цинка и кадмия в рассматриваемых растворах можно представить так: $Zn(Dzs)_2$ и $Cd(Dzs)_2 \cdot 2H_2O$. Поэтому реакцию гетерофазной сорбции сульфодитизонатного комплекса кадмия можно представить как реакцию замещения (полного или частичного) координированной воды N-пропил-N'-аллилтиомочевиной (–RThio):

$$\underset{\text{тв.фаза}}{\text{–RThio}} + \underset{\text{раствор}}{Cd(Dzs)_2 \cdot 2H_2O} = \underset{\text{тв.фаза}}{\text{–RThioCd(Dzs)}_2 \cdot H_2O} + H_2O. \qquad \text{(I)}$$

Замещение воды этилентиомочевиной в октаэдрическом комплексе кадмия, очевидно, является термодинамически выгодным процессом, тогда как тетраэдрический дитизонат цинка в этих условиях не реагирует с –RThio, поскольку является координационно насыщенным, а замещение хелатообразующего бидентатного дитизонат-аниона монодентатной тиомочевиной энергетически не выгодно. Время установления сорбционного равновесия (I) составляет до 60 мин (рис. 2).

Особенность сорбционного поведения ионов кадмия на АПТМС в присутствии Na_2H_2Dzs лежит в основе разработанного нами твердофазно-сорбционно-фотометрического метода определения микроколичеств кадмия при помощи спектроскопии диффузного отражения. Комплекс $Cd(HDzs)_2^{4-}$, образующийся в кислой и нейтральной среде, характеризуется полосой с λ_{max} = 500 нм, и его можно представить как продукт взаимодействия трехкратно ионизированного иона реактива $HDzs^{3-}$ с металлом. В СДО адсорбатов, окрашенных в красный цвет, максимум расположен при λ_{max} = 515 нм (рис. 3). Линейная зависимость между интенсивностью полос в спектрах диффузного отражения и концентрацией металла в твердой фазе сохраняется в пределах значений C^k_{Cd} 10—125 мкг/0.1 г АПТМС. Предложенный способ позволяет проводить твердофазно-сорбционно-фотометрическое определение кадмия в растворах с минимальным содержанием (0.05 мг/дм^3) в присутствии ионов Zn(II), концентрация которых на порядок выше.

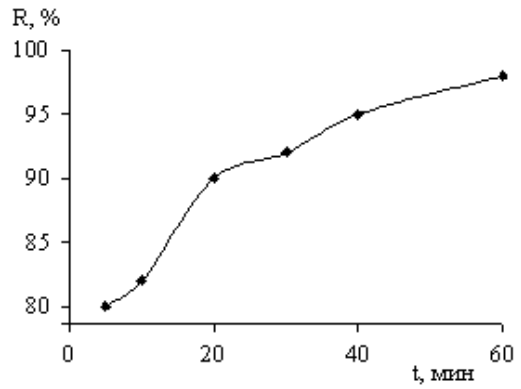


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов Cd(II) на АПТМС в присутствии *n*-сульфодитизона от времени контакта фаз. C_{HNO_3} = 1 М, C^0_{Cd} = 2 мкг/см^3, V = 25 см^3, $m_{АПТМС}$ = 0.1 г.

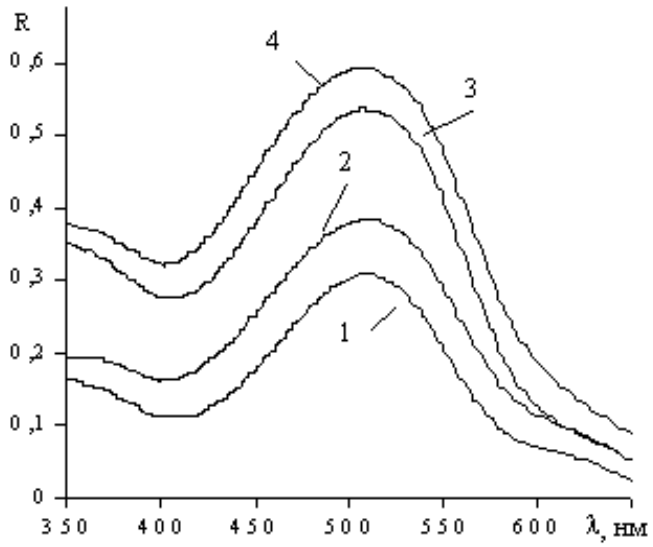


Рис. 3. Спектры диффузного отражения адсорбатов Cd (II) с *n*-сульфодитизоном на поверхности АПТМС; m_{Cd}, мкг/0.1 г: *1* — 10; *2* — 50; *3* — 100; *4* — 125.

Результаты определения кадмия в модельных растворах при совместном использовании сульфодитизона и АПТМС приведены в таблице. В примере 1 сорбцию проводили на фоне 0.5 М HNO_3, 2 и 3 – на фоне 1 М HNO_3. В примерах 1—3 добавляли 5-кратный избыток Na_2H_2Dzs, 4 —7-кратный избыток реагента. В примерах 5—7 кадмий определяли в фазе сорбента фотометрически с использованием СДО.

Ионы Cu (II) в присутствии 5-кратных избытков *n*-сульфодитизона сорбируются на силикагеле с привитыми N-пропил-N'-аллилтиомочевинными группами из 0.01—1 М нитратной кислоты более чем на 90 %. При этом поверхность сорбента приобретает коричневую окраску. С целью предотвращения мешающего влияния меди на определение Cd (II) твердофазно-сорбционно-фотометрическим методом с *n*-сульфодитизоном предложено отделение Cu(II) при помощи γ-меркаптопропилсиликагеля (МПС) следующим образом.

Раствор объемом 25 см^3, содержащий по 50 мкг Cd(II), Zn(II) и Cu(II) на фоне 0.01 М HNO_3, контактировали с 0.5 г МПС в течение 30 мин при температуре 50 ^{o}C. Известно [10], что в этих условиях проходит количественное извлечение меди, но ионы цинка и кадмия не сорбируются на МПС. Равновесный раствор отделяли от сорбента фильтрованием и подкисляли азотной кислотой до pH 1, после чего добавляли к нему 5-кратный мольный избыток *n*-сульфодитизона. Навеску 0.1 г АПТМС вносили в исследуемый раствор и контактировали в течение 60 мин (по окрашенному в красный цвет образцу сорбента можно говорить о присутствии кадмия в твердой фазе). Содержание металлов в равновесных растворах определяли атомно-абсорбционным методом.

Установлено, что МПС в вышеуказанных условиях количественно извлекает Cu(II) из растворов (степень извлечения составляет 98 %), ионы Cd(II) и Zn(II) остаются в равновесном

Определение Cd(II) в модельных растворах в присутствии Zn(II) при совместном использовании *n*-сульфодитизона и АПТМС

Пример	$m^0_м$ в 25 см^3, мкг		$m^р_м$, мкг			m^k_{Cd}, мкг		$R_{Cd(II)}$, %
	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Метод определения	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Метод определения	Cd^{2+}	
1	50	0	ААА	1.5	0	Расчетный	48.5	97.0
2	50	0	ICP	1.2	0	”	48.8	97.6
3	50	50	ICP	1.4	49.9 ± 0.05	”	48.6	97.2
4	50	50	ICP	2.0	49.5 ± 0.09	”	48.0	96
5	25	25	ААА	—	24.5 ± 0.07	Фотометрический	24.9 ± 0.08	99.6
6	75	75	ААА	—	73.0 ± 0.03	”	73.2 ± 0.08	97.6
7	100	100	ААА	—	98.0 ± 0.2	”	96.0 ± 0.1	96.0

Примечания. ААА — атомно-абсорбционный анализ; ICP — атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой; количество параллельных измерений n=3 при P=0.95; $m^0_м$ и $m^р_м$ — содержание металлов в исходном и равновесном растворах, m^k_{Cd} — содержание кадмия в фазе сорбента; $R_{Cd(II)}$ — степень сорбции кадмия (II).

растворе. Их удается разделять при помощи АПТМС и *n*-сульфодитизона: кадмий сорбируется количественно на поверхности АПТМС (степень извлечения составляет 98 %), а цинк остается в растворе.

РЕЗЮМЕ. Запропонований спосіб концентрування Cd(II) та відділення його від Zn(II) з водних розчинів їх сульфодитизонатних комплексів сорбцією на силікагелі, активованому N-пропіл-N’-аліltіосечовиною. Кількість сорбованого Cd(II) вимірювали за інтенсивністю спектрів дифузного відбиття сорбенту. Заважаючий вплив Cu(II) запропоновано усувати шляхом її попереднього сорбційного відділення меркаптопропілсилікагелем.

SUMMARY. Method of the Cd(II) extraction and its separation from Zn(II) from aqueous solutions of their sulfoditizone complexes via the sorption on the silica gel, activated by N-propyl-N’-allylthiourea, has been suggested. Quantity of the sorbed Cd(II) has been measured by the intensity of diffuse reflection spectra of the sorbent. It has been proposed to eliminate the interfering influence of the Cu(II) per its preliminary sorption separation by the mercaptopropylsilica gel.

Институт биоколлоидной химии им. Ф.Д.Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

Поступила 26.04.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marczenko Z., Balcerzak M.* Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. -New York: Elsevier, 2000. -Vol. 10. -P. 521.
2. *Shimizu T., Hiraoka Y., Kikuchi M., Uehara N.* // Anal. Sci. -2005. -**21**. -P. 1—2.
3. *Itebashi H., Yoshida M., Kawamoto H.* // Ibid. -2001. -**17**. -P. 1301—1304.
4. *Zhang C., Miura J., Nagaosa Y.* // Ibid. -2005. -**21**. -P. 1105—1110.
5. *Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К.* // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514—1519.
6. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal ion complexes. Pt II. -London: The Chemical Soc., 1971.
7. *Арендарюк Е.Н.* Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев: КГУ, 1987.
8. *Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С.* // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 5. -С. 549—553.
9. *Burger K.* Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. -Budapest. Academiai Kiado, 1983.
10. *Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -2009. -**54**, № 1. -С. 82—86.

УДК 541.6:620.187:539.4

Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева

ПОВЕДЕНИЕ БИТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

На основе диацетиленсодержащих диметакрилатов синтезированы битрехмерные полимеры и выявлено их поведение в условиях одноосного растяжения и сжатия. Структура битрехмерных полимеров включает две пространственные взаимосвязанные сетки — сшитые полиметакрилатные макроцепи и макроцепи с системой сопряженных связей, образующихся в результате протекания полимеризации по различным функциональным группам, содержащихся в одной мономерной молекуле. Это обусловливает рост модуля упругости и уменьшение деформационной способности у битрехмерных полимеров по сравнению с их аналогами — трехмерными полимерами олигоэфирметакрилатов.

ВВЕДЕНИЕ. Трехмерные полимеры, получаемые на основе эпоксидных олигомеров, олигоэфир(мет)акрилатов, полиаллиловых соединений, олигомалеинатов, фенолформальдегидных смол и других соединений, хорошо известны и изделия на их базе используют во многих отраслях хозяйства в различных странах мира. Для изготовления изделий из трехмерных полимеров распространено также применение композиций, образующих взаимопроникающие сетки.

Нами развита идея синтеза битрехмерных полимеров (термин предложен нами) на основе диацетилен- (и полиацетилен) содержащих ди(мет)акрилатов (ДАА). Реализация этой идеи послужила основой развития нового направления в химии и физике высокомолекулярных соединений. Мономеры и олигомеры ДАА содержат два типа функциональных групп — концевые (мет)акрилатные группы и диацетиленовые группы в олигомерном блоке мономера типа

$$H_2C{=}CXCOOR{-}CH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}\\ {\equiv}CCH_2ROOCCX{=}CH_2,$$

где X = H, CH_3; R — алк- или арилпроизводное либо отсутствует [1, 2].

В процессе свободно-радикальной полимеризации подобных соединений образуются две взаимосвязанные пространственные сетки — поли(мет)акрилатная и поливинилацетиленовая, содержащая систему сопряженных связей [1—4]. В данной работе мы рассмотрим поведение некоторых битрехмерных полимеров в условиях одноосного растяжения и сжатия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Методом неравновесной конденсации и конденсационной теломеризации были синтезированы следующие ДАА [1, 2, 4]:

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}\\ {\equiv}CCH_2OOC)_2{-}1,3\text{-}C_6H_4$$

бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-1,3-фталоил (МГД-и-Ф);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}\\ {\equiv}CCH_2OOC)_2{-}1,2\text{-}C_6H_4$$

бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-1,2-фталоил (МГД-о-Ф);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OC(O)OCH_2C{\equiv}C{-})_2$$

бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1-гекса-2,4-диин-6 (МЭКГД);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}\\ {\equiv}CCH_2OC(O)OCH_2{-})_2$$

бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-оксикарбонилокси)этилен (МГДКЭ);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2C{\equiv}C{-})_2$$

1,6-ди(метакрилоилокси)гекса-2,4-диин (МГАЦ);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2\ OC(O)OCH_2C{\equiv}\\ {\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_2OC(O)OCH_2{-})_2$$

бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси-

© Ю.М.Сивергин, С.М.Киреева , 2012

-1-гекса-2,4-диин-6-оксикарбонилокси)этилен (МЭКГДКЭ).

Синтезированы и некоторые из аналогов ДАА, не содержащих диацетиленовые группы, а именно олигоэфирметакрилаты (ОЭА) :

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2{-})_2$$

диметакрилоилокси-1,6-гексаметилен (МГ);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COO(CH_2)_6OOC)_2{-}1,2\text{-}C_6H_4$$

бис(метакрилоилокси-1,6-гексаметиленокси)-1,2-фталоил (МГМ-о-Ф);

$$(H_2C{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OC(O)OCH_2CH_2{-})_2$$

бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,4-тетраметилен (МЭКБ).

Свободно-радикальную полимеризацию ДАА проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы гидропероксид кумола (0.5 –1 % мас.) — раствор V_2O_5 (0.05–0.2 % мас.) в трибутилфосфате при комнатной температуре в течение 24—48 ч в литьевой форме; затем образцы удаляли из формы и подвергали термообработке при T=400—420 К в течение 12—24 ч. Степень превращения по двойным связям составляла 92—96 % [4]. Деформационно-прочностные свойства полимеров определяли на универсальной машине типа ТТ-ДМ-L фирмы Инстрон при скорости деформирования (V_ε) 0.007—0.009 мин$^{-1}$ (растяжение, деформацию определяли на базе 10 мм) и 0.05—0.09 мин$^{-1}$ (сжатие).

Исходные ДАА являются жидкостями с окраской от светло-желтой до темно-красной, которая в процессе полимеризации ДАА изменяется до черного цвета, что типично для полимеров, содержащих макроцепи с системой сопряженных связей. Этот факт указывает на протекание полимеризации не только по двойным метакрилатным, но и по ацетиленовым связям. Исследование полимеров ДАА методами ЯМР ^{13}C ВР ТТ, ИК-спектроскопии и ЭПР доказало присутствие в этих полимерах системы сопряженных связей [5]. В соответствии с результатами ЭПР-метода концентрация парамагнитных частиц равна (2.7—9)·10^{17} спин/г, линия ЭПР имеет вид широкой резонансной линии, центральная часть которой описывается уравнением Лоренца, а края — уравнением Гаусса; g-фактор близок к значению 2.00232 с полушириной линии $\Delta H_{1/2}$ =6.5 Гс.

Результаты методов ЯМР ^{13}C ВР ТТ и ИК-спектроскопии указывают на то, что полимеризация по диацетиленовым группам происходит по бикарбеновому механизму с образованием ениновой структуры:

$$-C{\equiv}C-C{\equiv}C- \;\rightarrow\; =\underset{|}{C}-C{\equiv}C-\overset{|}{C}= \;.$$

В ходе полимеризации ОЭА, не содержащих диацетиленовые группы, их светло-желтая окраска сохраняется .

Формирование битрехмерной структуры в полимерах ДАА должно влиять и на релаксационные процессы, протекающие в этих полимерах в процессе одноосного деформирования образцов полимеров ДАА, а также на их механические свойства. Действительно, как видно из рис. 1 и 2, диаграммы растяжения и сжатия σ(ε) для полиме-

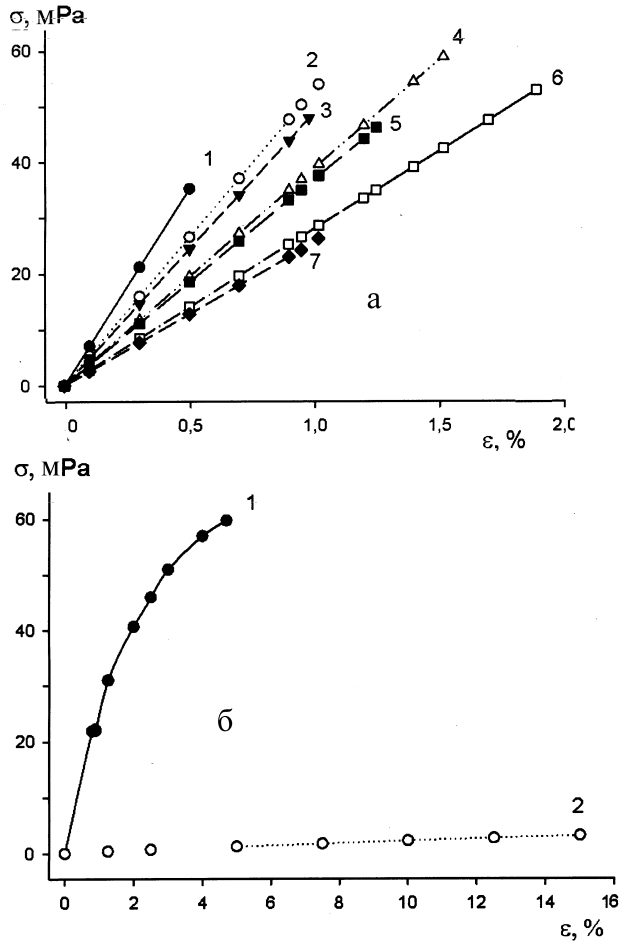


Рис. 1. Диаграммы растяжения полимеров ОЭА: *а* — МГАЦ (*1*), МГДКЭ (*2*), МГД-и-ф (*3*), МГД-о-Ф (*4*), МЭКГД (*5*), МЭКГДКЭ (*6*), МГ (*7*); *б* — МЭКБ (*1*), МГМ-о-Ф (*2*).

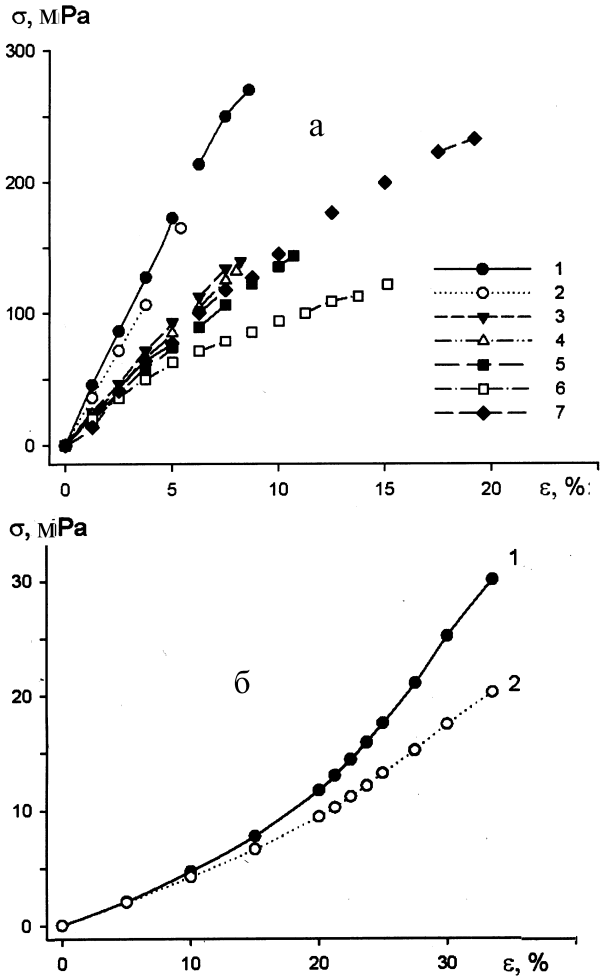


Рис. 2. Диаграммы сжатия полимеров ОЭА: *а* — МГАЦ (*1*), МГДКЭ (*2*), МГД-и-Ф (*3*), МГД-о-Ф (*4*), МЭКГД (*5*), МЭКГДКЭ (*6*), МГ (*7*); *б* — МГМ-о-Ф в координатах условное напряжение — ε (*1*), истинное напряжение — ε (*2*).

ров ДАА располагаются заметно выше аналогичных кривых для полимеров ОЭА, не обладающих битрехмерной структурой. У полимеров ДАА полиметакрилатная сетка дополнительно связана сеткой из макроцепей с системой сопряженных связей, резко затормаживающих разные формы молекулярного движения в полиметакрилатных макроцепях и олигомерных блоках (взаимный стерический эффект двух сеток, аналогичный действию роста числа сшивок в случае трехмерных полимеров).

Значения модуля упругости E и деформации ε при одинаковых напряжениях σ у полимеров ДАА заметно превосходят значения этих же параметров для обычных полимеров ОЭА (рис. 1, 2, таблица). Если представить, что полимеры ДАА не содержат сетки из макроцепей с сопряженными связями, то модуль упругости E должен уменьшаться бы в ряду полимеров МГАЦ > МЭКГД > МГДКЭ > МГД-и-Ф > МГД-о-Ф> МЭКГДКЭ вследствие понижения числа сшивок в этом направлении. Но он, напротив, понижается в ряду полимеров МГАЦ > МГД-и-Ф > МГД-о-Ф > МГДКЭ > МЭКГД > МЭКГДКЭ (таблица), то есть имеет место иная закономерность, обусловленная присутствием двух типов пространственной сетки — полиметакрилатной и из сопряженных макроцепей. Наименьший модуль E у полимера МЭКГДКЭ обусловлен также наличием в макроцепях этого полимера четырех карбонатных групп, выполняющих роль шарнирных связей.

Из диаграмм растяжения и сжатия полимеров МГД-и-Ф и МГД-о-Ф (рис. 1, 2) следует, что для полимера МГД-и-Ф кривые σ(ε) располагаются несколько выше и для него характерны несколько более высокие значения E, предельного напряжения σ_{lim} и относительной деформации при разрушении ε_{lim} (таблица). Возможно, что в случае полимера МГД-о-Ф доля дефектности за счет циклообразования превышает подобную долю для полимера МГД-и-Ф.

Из сравнения диаграмм растяжения σ(ε) для битрехмерных полимеров ДАА и трехмерных полимеров ОЭА (аналоги, не содержащие второй сетки, например, пары полимеров МГД-о-Ф → ГМ-о-Ф, МГАЦ → МГ, МЭКГД → МЭКБ) ясно, что кривые σ(ε) для полимеров ДАА располагаются заметно выше кривых σ(ε) для трехмерных полимеров ОЭА (рис. 1, 2), и в случае полимеров ДАА практически не проявляется высокоэластическая составляющая деформации, характерная для трехмерных полимеров ОЭА. Очевидно, что вторая сетка существенно понижает молекулярную подвижность у битрехмерных полимеров, имеет место обеднение числа поворотных изомеров и ограничение числа и интенсивности релаксационных процессов, протекающих в процессе деформирования образцов, по сравнению с полимерами МГМ-о-Ф, МЭКБ, МГ, что сильно влияет на поведение битрехмерных полимеров в условиях одноосного растяжения и сжатия.

При одноосном сжатии полимеров ДАА высокоэластическая составляющая деформации также проявляется, исключая сильно сшитые поли-

Деформационно-прочностные характеристики полимеров ОЭА при одноосном растяжении и сжатии

Полимер	Растяжение			Сжатие *		
	σ_{lim}, мПа	ε_{lim}, %	E, мПа	σ_{lim}, мПа	ε_{lim}, %	E, мПа
МГАЦ	35.5/20.4**	0.5/0.3**	7050/6900**	270/247	8.6	3250
МГД-и-Ф	54	1.02	5300	140	8.2	2000
МГД-о-Ф	48	0/98	4880	132	8	1880
МГДКЭ	59	1.52	3890	165	4.8	3450
МЭКГД	46.3/13.5**	1.25/0.62**	3690/2180**	144/129	10.7	1790
МЭКГДКЭ	53	1.89	2800	122/103	15.2	1570
МГ	26.2	1.03	2550	233/188	19.2	1650
МГМ-о-Ф	3.2	15	32	30.1/20	33.5	41.6
МЭКБ	59.8/10***	4.7/5.1***	2430/216***	324/191	41	1770

* В числителе — условное, в знаменателе — истинное напряжение; ** T = =427, *** T = 417 К.

меры (например, полимер МГАЦ) (рис. 2). В качестве иллюстрации на рис. 2, *б* приведены две диаграммы сжатия — в координатах условного ($\sigma_{усл}$) и истинного($\sigma_{ист}$) напряжения (последнее учитывает влияние роста площади образца в процессе его сжатия на вид кривой $\sigma(\varepsilon)$ при $\varepsilon_{lim} > 8$ %; если ε_{lim} меньше этой величины, то $\sigma_{ист}$ не рассчитывали ввиду несущественного различия между ними).

На величину прочности битрехмерных полимеров влияют два фактора. Во-первых, заторможенность релаксационных процессов, что замедляет перераспределение локальных напряжений, возникающих в процессе деформирования образцов на макроцепях. Этот фактор доказан в работе [6] на примере трехмерных полимеров олигокарбонат(мет)акрилатов. Там же показано , что с увеличением V_ε имеет место сдвиг кривых $\sigma(\varepsilon)$ влево по оси ε, что связано с уменьшением доли реализующихся релаксационных процессов (происходит их отбор, они не успевают себя проявить). Во-вторых, микронеоднородный характер структуры образцов полимеров ДАА со слабой связанностью структурных элементов между собой и другие структурные дефекты, присущие трехмерным полимерам, как это было показано в работе [6], а также при моделировании методом Монте-Карло кинетики трехмерной полимеризации ОЭА и структурообразования в подобных полимерах [7, 8], типа циклов, подвешенных к остову сетки различных групп, гранулометрическое распределение структурных элементов и др. Метод аннигиляции позитронов и позитрония в полимерах ДАА позволил оценить эффективные размеры элементарных свободных объемов (радиус областей свободного объема до 3—4 Å) и их количество (10^{16}—10^{18} на $см^3$). С увеличением степени сшивания полимеров ДАА возрастают время жизни и интенсивность при аннигиляции в них позитрония и позитрона [9].

Таким образом, доказано существенное изменение деформационно-прочностных свойств в условиях одноосного растяжения и сжатия для битрехмерных полимеров ДАА, содержащих две пространственные взаимосвязанные химические сетки. На основе полимеров ДАА можно создавать высокомодульные композиционные материалы. Полимеры ОЭА, обладающие повышенным содержанием ацетиленовых групп, обладают специфическим свойством — быстрой скоростью сгорания, что может оказаться полезным при создании материалов специального назначения [10].

РЕЗЮМЕ. На основі діацетиленвмісних диметакрилатів синтезовано бітрьохвимірні полімери і виявлено їх поведінку в умовах одноосного розтягу та стиску. Структура бітрьохвимірних полімерів включає дві просторові взаємозв'язані сітки — зшиті поліметакрилатні макроланцюги і макроланцюги із системою супряжених зв'язків, що утворюються в результаті полімеризації за різними функціональними групами, які містяться в одній мономерній молекулі. Це зумовлює зростання модуля пружності та зменшення деформаційної здатності у бітрьохвимірних полімерів порівняно з їх аналогами — трьохвимірними полімерами олігоефірметакрилатів.

SUMMARY. Bi-three-dimensional polymers were synthesized on the basis of the diacetylene-containing dimethacrylates and their behaviour was revealed under the conditions of single-axis extension and compression.

The structure of bi-three-dimensional polymers contains two spatial inter-combined networks — the cross-lin- ked polymethacrylate macrochains and the macrochains with the system of conjugated bonds, which are formed as a result of the proceeding polymerization of different functional groups, contained in one monomeric molecule. This fact causes the growth of the elasticity module and the decrease of the deformation ability for bi-three-di- mensional polymers in comparison with three-dimensional polymers of oligoestermethacrylates, which are the analogs of bi-three-dimensional polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А с. № 1408793.* -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
2. *А с. № 1419098.* -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
3. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
4. *Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю.* // Журн. орган. химии. -1997. -**33**, № 4. -С. 522—524.
5. *Sivergin Yu.,M., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al.* // Plaste u. Kautschuk. -1991. -**38**, № 7. -S. 231—235.
6. *Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М.* Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.
7. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрфункциональных мономеров. -М.: Альтаир, 2009. -Ч. 2, раздел 1, 2.
8. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М., Гайсин Ф.Р.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрфункциональных мономеров. -М.: Альтаир, 2010. -Ч. 5.
9. *Кевдина И.Б., Сивергин Ю.М., Шантарович В.П.* // Химия высоких энергий. -1996. -**30**, № 2. -С. 145—150.
10. *Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -**37Б**, № 3. -С. 515—517.

Институт химической физики РАН, Москва

Поступила 02.08.2011

УДК 541.64 : 678.664 : 544.022.82

А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА НА ХАРАКТЕР БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИГЛЮКАНУРЕТАНОВ

Синтезированы сшитые полиглюканурета ны на основе микробного экзополисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата. Рентгенографическим методом и методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных групп на структурные характеристики полиглюканурета нов — гидроксилсодержащих полиуретановых сеток на основе микробного экзополисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата.

ВВЕДЕНИЕ. Микробные полисахариды являются перспективными биополимерами, модификация которых позволяет получать новые сорбенты для очистки загрязненных вод. Для сшитых полимерных систем на основе микробного полисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата (ПИЦ) — полиглюканурета нов (ПГУ) [1—4] было показано, что извлечение ионов металлов из водных растворов зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида. Одной из причин такой зависимости могут быть структурные изменения в материале, поскольку изменение баланса гидрофильных ОН-групп и гидрофобных уретановых групп влияет на характер формирования первичных, вторичных и высших уровней структур, свойственных экзополисахариду ксантану [5, 6], а также на молекулярную подвижность макроцепей ПГУ [7, 8].

Однако влияние баланса гидрофильных и гид- рофобных групп на структурные особенности ПГУ и на динамику макроцепей практически не изучалось. В данной работе структурные особенности полиглюканурета нов с разным содержанием уретановых групп исследовали рентгенографическим методом и методом ЭПР с помощью нитроксильного парамагнитного зонда.

© А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко , 2012

The structure of bi-three-dimensional polymers contains two spatial inter-combined networks — the cross-lin- ked polymethacrylate macrochains and the macrochains with the system of conjugated bonds, which are formed as a result of the proceeding polymerization of different functional groups, contained in one monomeric molecule. This fact causes the growth of the elasticity module and the decrease of the deformation ability for bi-three-di- mensional polymers in comparison with three-dimensional polymers of oligoestermethacrylates, which are the analogs of bi-three-dimensional polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А с. № 1408793.* -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
2. *А с. № 1419098.* -Опубл. 1988 (приоритет от 27.01. 1986).
3. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. -М.: Химия, 2000.
4. *Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю.* // Журн. орган. химии. -1997. -**33**, № 4. -С. 522—524.
5. *Sivergin Yu.,M., Os'kina O.Yu., Artemov D.Yu. et al.* // Plaste u. Kautschuk. -1991. -**38**, № 7. -S. 231—235.
6. *Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М.* Поликарбонат(мет)акрилаты. -Рига: Зинатне, 1988.
7. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрфункциональных мономеров. -М.: Альтаир, 2009. -Ч. 2, раздел 1, 2.
8. *Сивергин Ю.М., Усманов С.М., Гайсин Ф.Р.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрфункциональных мономеров. -М.: Альтаир, 2010. -Ч. 5.
9. *Кевдина И.Б., Сивергин Ю.М., Шантарович В.П.* // Химия высоких энергий. -1996. -**30**, № 2. -С. 145—150.
10. *Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -**37Б**, № 3. -С. 515—517.

Институт химической физики РАН, Москва

Поступила 02.08.2011

УДК 541.64 : 678.664 : 544.022.82

А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА НА ХАРАКТЕР БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИГЛЮКАНУРЕТАНОВ

Синтезированы сшитые полиглюканурета ны на основе микробного экзополисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата. Рентгенографическим методом и методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных групп на структурные характеристики полиглюканурета нов — гидроксилсодержащих полиуретановых сеток на основе микробного экзополисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата.

ВВЕДЕНИЕ. Микробные полисахариды являются перспективными биополимерами, модификация которых позволяет получать новые сорбенты для очистки загрязненных вод. Для сшитых полимерных систем на основе микробного полисахарида ксантана и блокированного полиизоцианата (ПИЦ) — полиглюканурета нов (ПГУ) [1—4] было показано, что извлечение ионов металлов из водных растворов зависит от степени замещения ОН-групп полисахарида. Одной из причин такой зависимости могут быть структурные изменения в материале, поскольку изменение баланса гидрофильных ОН-групп и гидрофобных уретановых групп влияет на характер формирования первичных, вторичных и высших уровней структур, свойственных экзополисахариду ксантану [5, 6], а также на молекулярную подвижность макроцепей ПГУ [7, 8].

Однако влияние баланса гидрофильных и гид- рофобных групп на структурные особенности ПГУ и на динамику макроцепей практически не изучалось. В данной работе структурные особенности полиглюканурета нов с разным содержанием уретановых групп исследовали рентгенографическим методом и методом ЭПР с помощью нитроксильного парамагнитного зонда.

© А.В.Губина, Н.В.Козак, Ю.П.Гомза, Е.В.Лобко , 2012

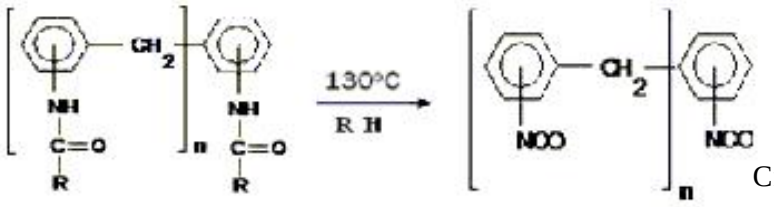


Схема 1.

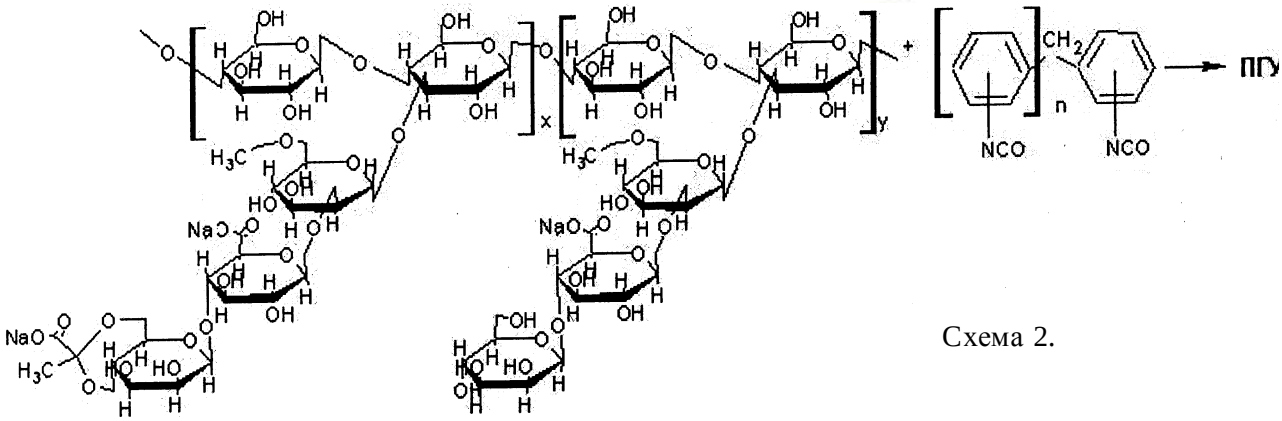


Схема 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения ПГУ, полиуретановых сеток с варьируемым соотношением гидроксильных и уретановых групп (20, 40, 60, 80, 100 %), использовали в качестве исходных реагентов микробный экзополисахарид ксантан, молекула которого представляет собой основную целлюлозную цепь с боковыми трисахаридными группами, и латентный реагент — ПИЦ (см. схемы 1 и 2) [5].

Характер ближнего упорядочения ПГУ исследовали рентгенографическим методом. Кривые шиокоуглового рассеяния рентгеновских лучей получали в диапазоне углов рассеяния от 2 до 40° в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора с использованием дифрактометра ДРОН 2,0 и излучением медного анода, отфильтрованного никелем. Полученные значения рассеяния после удаления вклада фонового рассеяния камеры нормировали с учетом толщины образца и поглощения в нем рентгеновских лучей и интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Подробности рентгенографических экспериментов и первичной обработки полученных данных детально описаны в работе [9]. Для проведения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы размещали в кюветы толщиной 2.0 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

Нитроксильный парамагнитный зонд (ПМЗ) в исследуемые системы вводили диффузией из насыщенных паров ТЕМПО при 40 °С в течение 2 ч. После этого образцы 24 ч выдерживали при 20 °С. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЭ-1306 в интервале температур от 20 до 125 °С. Калибровочными образцами были дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с g=2.0036 и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO с g=2.0015. Нагревание исследуемых образцов проводили постадийно, образцы выдерживали при заданной температуре (25, 50, 75, 100 и 125 °С) 15 мин, после чего записывали спектр. Спектры регистрировали с использованием системы переведения потока данных в цифровую форму фирмы Insoftus, частота выборки составляла 5 значений в секунду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 и 2 приведены широкоугловые дифрактограммы исходных компонентов композиции — ксантана и ПИЦ, а также ПГУ с различным соотношением уретановых и гидроксильных групп.

Как видно из приведенных на рис. 1, *а* данных, на профиле широкоуглового рассеяния ксантана наблюдается широкий максимум интенсивности с вершиной вблизи 20° (брегговская периодичность 0.44 нм) на левом склоне которого находится слабо выраженный максимум при 8.5° (периодичность 1.04 нм). Профиль рассеяния такого вида свидетельствует об аморфном характере ближней упорядоченности данного материа-

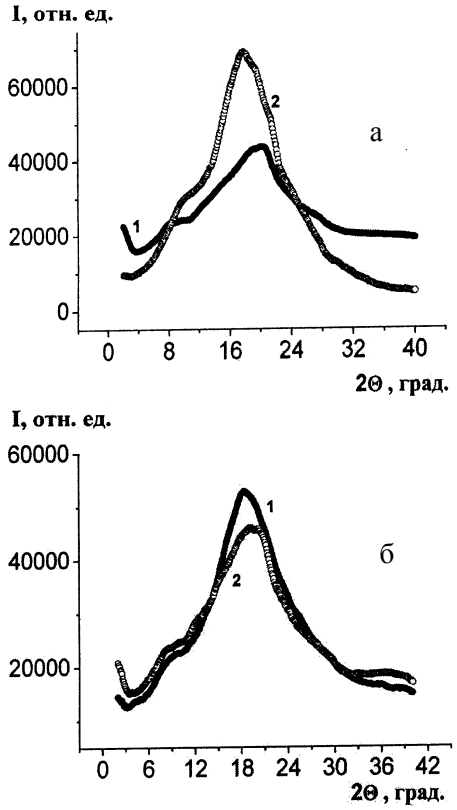


Рис. 1. Кривые широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходными компонентами (*а*) и композитом с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100) (*б*): *1* — экспериментальные данные, *2* – аддитивная кривая.

ла, причем максимум при 20° отвечает средним расстояниям между атомами и атомными группами материала, а максимум при 8.5° — средним расстояниям между молекулярными цепями в направлениях, параллельных плоскостям их пересечения. Дифрактограмма ПИЦ (кривая *2*) имеет аналогичный характер, что свидетельствует о подобии общих черт ближней упорядоченности ксантана и ПИЦ. Однако положения соответствующих максимумов несколько отличаются — 18° (периодичность 0.49 нм) и 10.5° (периодичность 0.77 нм).

На рис. 1, *б* приведена широкоугловая дифрактограмма образца с максимальным содержанием ПИЦ (ПГУ-100), а также соответствующий аддитивный профиль рассеяния, рассчитанный из кривых рассеяния исходных компонентов в соответствии с их объемными частями в ПГУ-100. Следует отметить, что такие аддитивные кривые отвечают гипотетическому случаю полного разделения компонентов в системе на макрофазы, сохраняющие все структурные особенности индивидуальных компонентов [9]. Сопоставление экспериментальной кривой *1* с аддитивной кривой *2* (рис. 1, *б*) свидетельствует о заметных изменениях в характере ближней упорядоченности ПГУ в результате взаимодействия исходных компонентов. А именно, интенсивность широкого аморфного максимума с вершиной при 20° возросла, а интенсивность максимума, который отвечает за упорядоченность полимерных цепей в поперечном направлении, несколько снизилась.

На рис. 2, *а* приведены экспериментальная и аддитивная кривые широкоуглового рассеяния ПГУ-60 с близким к эквивалентному содержанием компонентов. Из рис. 2, *а* видно, что при таком соотношении компонентов по сравнению с предыдущим составом ПГУ-100 (рис. 2, *б*) аддитивная кривая превышает экспериментальный профиль рассеяния в области углов от 8° до 22°.

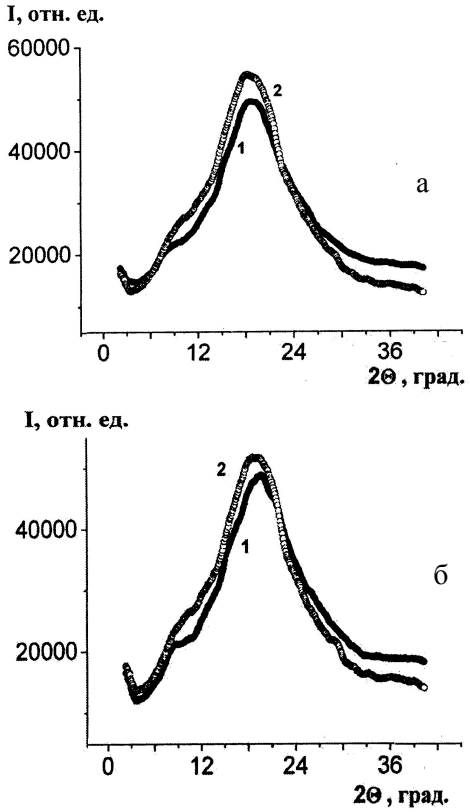


Рис. 2. Кривые широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПГУ-60 (*а*) и ПГУ-40 (*б*): *1* — экспериментальные данные, *2* — аддитивная кривая.

Положение главного максимума рассеяния при этом практически полностью совпадает с аддитивным, а интенсивность максимума, отвечающего за поперечные расстояния между молекулярными цепями, заметно снижается. Его положение сдвигается в сравнении с аддитивным профилем от 9.5° (периодичность 0.93 нм) до 9° (периодичность 0.98 нм). На рис. 2, *б* приведены результаты исследования ПГУ-40 с наименьшим рассмотренным содержанием ПИЦ. Сравнение экспериментальной и аддитивной кривых для такого состава ПГУ демонстрирует заметный сдвиг положения главного максимума экспериментальной кривой в сравнении с аддитивной от 18.6° (периодичность 0.48 нм) до 19.2° (периодичность 0.46 нм). При этом максимум, отвечающий за расстояния между молекулярными цепями, четко выделяется при 8.5° (периодичность 1.04 нм), тогда как на аддитивном профиле он практически не проявляется.

Таким образом, согласно рентгенографическим данным, образование ковалентных связей между реакционно-способными группами ПИЦ и ксантана приводит к систематическим изменениям характера ближней упорядоченности матричного полисахарида и зависит от степени замещения ОН-групп биополимера.

Дополнительную информацию об особенностях структурирования ПГУ с различным соотношением гидроксильных и гидрофобных групп позволяет получить анализ вращательной подвижности нитроксильного ПМЗ в полимере. Использование парамагнитного зонда для исследования структуры полимеров основано на зависимости спектров ЭПР зондов от их подвижности, особенностей молекулярной динамики и распределения в полимере, которые обусловлены структурой и подвижностью полимерной матрицы, в которой находится зонд. Характеристику заторможенности диффузии ТЕМПО в матрице ПГУ, время корреляции τ, рассчитывали по формуле [10]:

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

где H_{+1} — ширина компоненты в слабом поле, Гс; I_{+1}, I_{-1} — интенсивности компонент в слабом и сильном поле соответственно (рис. 3).

На рис. 4. спектры ЭПР ПМЗ в ПГУ-60 записаны при разных температурах, а рис. 5 иллюстрирует температурную зависимость времени корреляции ПМЗ для ПГУ, с различным соотношением гидроксильных и уретановых групп.

Для всех рассмотренных составов ПГУ полученные спектры имеют сложную асимметричную форму (рис. 4), в некоторых случаях наблюдается расщепление компоненты в слабом поле. Такой вид спектра нитроксильного ПМЗ характерен для гетерогенной среды и отвечает суперпозиции сигналов ПМЗ, которые находятся в областях полимера с разной подвижностью.

Эти данные свидетельствуют о гетерогенности ПГУ и соответствуют его разделению на микрофазы при данной температуре. В случае, когда сложный сигнал не может быть разделен на сигналы зондов с разной подвижностью, кривые температурной зависимости τ могут использоваться для оценки влияния температуры на однородность среды. Улучшение изотропности спектра ТЕМПО и сужение как компонент сверхтонкой

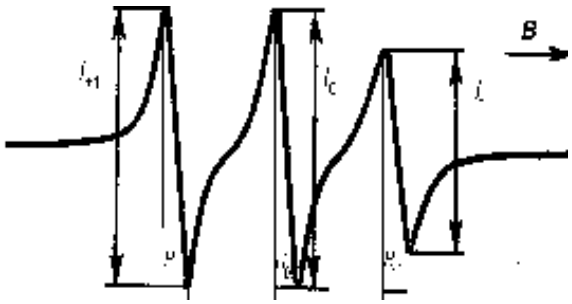


Рис. 3. Отнесение компонент спектра ЭПР ТЕМПО согласно формуле, приведенной в тексте.

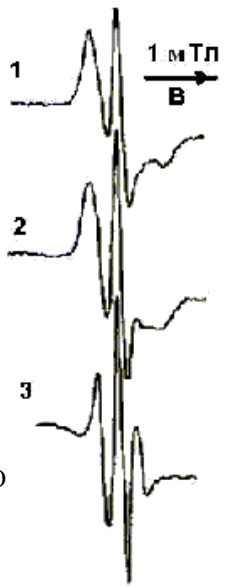


Рис. 4. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПГУ-60 при 23 (*1*), 50 (*2*) и 125 °С (*3*).

Значение времени корреляции $\tau \cdot 10^{-9}$ с в зависимости от состава ПГУ и температуры

Содержание уретановых групп, %	Температура, °С				
	25	50	75	100	125
40	37	26	16	10	5
60	25	23	7	9	7
80	51	17	5	4	5
100	33	10	6	6	5

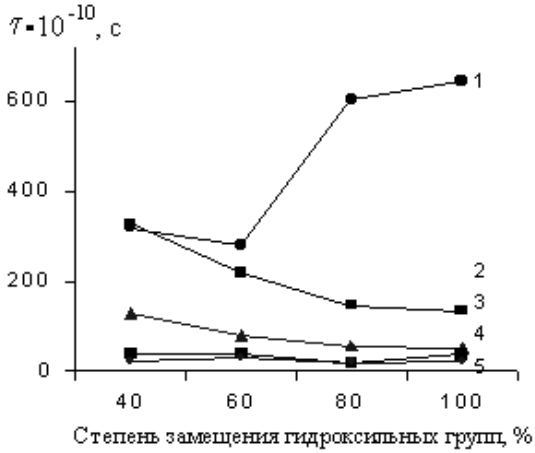


Рис. 5. Зависимость времени корреляции парамагнитного зонда от состава ПГУ при разных температурах: 25 (*1*), 50 (*2*), 75 (*3*), 100 (*4*), 125 °С (*5*).

структуры, так и всего спектра при повышении температуры для ПГУ всех составов указывает на выравнивание подвижности сегментов макромолекул при нагревании.

Следует отметить, что для ПГУ с разным соотношением гидрофильных и гидрофобных групп в полимере при температуре 25 °С значения времен корреляции существенно отличаются (таблица, рис. 5). Так, при повышении степени замещения время корреляции увеличивается. Для ПГУ-80 и ПГУ-100 оно возрастает более чем в 2 раза по сравнению с ПГУ-60 и ПГУ-40. Это указывает на значительное снижение подвижности макроцепей ПГУ с высокими степенями замещения гидроксильных групп полисахарида при температуре 25 °С.

Как и следовало ожидать, при увеличении температуры значение времен корреляции для всех ПГУ уменьшается. Однако следует отметить, что температурная зависимость в общем случае носит немонотонный характер. Монотонность зависимости $\tau(T)$ возрастает с увеличением содержания уретановых групп в системе.

Из рис. 5 видно, что при температурах 100 и 125 °С наблюдается выравнивание подвижности макроцепей ПГУ разного состава. Это можно связать с размораживанием подвижности блоков, содержащих ПИЦ, по аналогии с сегментированными полиуретанами. Согласно данным ДСК [11] для сегментированных полиуретанов, такая область температур является характерной областью размягчения/ стеклования жестких (уретансодержащих) блоков.

Рентгенографическое изучение характера ближнего упорядочения ПГУ с различным соотношением уретановых и гидроксильных групп показывает систематические изменения характера ближней упорядоченности матричного полисахарида, при изменении степени замещения ОН-групп биополимера вследствие образования ковалентных связей между реакционноспособными группами ПИЦ и ксантана.

Согласно данным ЭПР, спектры нитроксильного зонда в ПГУ всех рассмотренных составов характерны для гетерогенной среды и отвечают суперпозиции сигналов ПМЗ, которые находятся в областях полимера с разной подвижностью. Рассчитанные значения времени корреляции ПМЗ свидетельствуют о значительном снижении подвижности макроцепей ПГУ при высоких степенях замещения гидроксильных групп полисахарида. Изотропность спектров нитроксильного зонда возрастает с повышением температуры. Наблюдается выравнивание подвижности макроцепей ПГУ разного состава в области температур выше 100 °С.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано зшиті поліглюканурета-ни на основі мікробного екзополісахариду ксантану та блокованого поліізоціанату. Рентгенографічним методом та методом ЕПР з використанням парамагнітного зонду досліджено вплив співвідношення гідрофільних і гідрофобних груп на структурні характеристики поліглюканурета нів — гідроксилвмісних поліуретанових сіток на основі мікробного екзополісахарида ксантана та блокованого поліізоціанату.

SUMMARY. Cross-linked polyglucanurethane have been synthesized based on exopolysaccharide xanthan and blocked polyisocyanate. Using X-ray analysis and EPR spectroscopy with paramagnetic probe relationship between exopolysaccharide hydroxyl group content and

polyglucanurethane molecular dynamic and shortrange ordering were explored.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Crini G.* // Progr.Polym.Sci. -2005. -**30**. -P. 38—70.
2. *Ciesielski W., Lii C.Y., Yen M.T., Tomasik P.* // Carbohydr. Polym. -2003. -**51**. -P. 47—56.
3. *Пат. № 59873 Украина*. -Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6.
4. *Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьева Е.Ф. и др.* Микробный полисахарид ксантан. -Киев: Наук. думка, 1989.
5. *Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В., Губина А.В.* // Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров" -2011. -**17**. -С. 92—95.
6. *Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J.* // Carbohydrate Res. -1980. -**84**. -С. 287—295.
7. *Губина А.В., Низельский Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М.* // Магистериум. -2006. -**24**. -С. 58—64.
8. *Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В. и др.* // Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров". -2010. -**16**. -С. 214—219.
9. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
11. *Энциклопедия* полимеров. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -С. 66—67.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 07.11.2011

УДК 541.64:678.02

В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедєв, В.В.Мужев

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ІЗОЦІАНАТІВ ТА СИЛІКАТУ НАТРІЮ З ДОБАВКАМИ УРЕТАНВМІСНОГО ОЛІГОМЕРУ

Проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амінними реакційноздатними групами. Створено органо-неорганічні композити на основі одержаного уретанвмісного олігомеру, силікату натрію та ізоціанатів при різному співвідношенні відправних реагентів. Встановлено, що отримані органо-неорганічні композити мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю амінних груп в уретанвмісному олігомері, так і з особливостями формування структури композиту в цілому.

ВСТУП. Розробка органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) та дослідження їхніх властивостей є одним з перспективних напрямків у полімерній науці в останнє десятиріччя [1—3]. Це пов'язано з унікальними властивостями таких систем, які залежать від комбінування співвідношення вихідних традиційних матеріалів та способу їх отримання. Найпоширеніший спосіб одержання ОНК є золь–гель метод [4—7]. Альтернативним шляхом синтезу ОНК є спільна полімеризація органічних та неорганічних олігомерів [8, 9]. При цьому під час полімеризації ОНК відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивостей, що не притаманні вихідним сполукам [10].

Властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [8, 9]. Авторами розроблені ОНК з високими показниками фізико-механічних властивостей при використанні модифікованої неорганічної складової [11, 12]. Слід чекати, що модифікація органічної складової, а саме ізоціанатних олігомерів, дасть можливість створити ОНК зі зміненим комплексом властивостей. Введення добавок уретанвмісного олігомеру, безумовно, позначиться на формуванні полімерної органічної матриці ОНК та на структурі композитів [13], а, отже, і на їхніх властивостях.

© В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедєв, В.В.Мужев , 2012

polyglucanurethane molecular dynamic and shortrange ordering were explored.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Crini G.* // Progr.Polym.Sci. -2005. -**30**. -P. 38—70.
2. *Ciesielski W., Lii C.Y., Yen M.T., Tomasik P.* // Carbohydr. Polym. -2003. -**51**. -P. 47—56.
3. *Пат. № 59873 Украина*. -Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6.
4. *Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьева Е.Ф. и др.* Микробный полисахарид ксантан. -Киев: Наук. думка, 1989.
5. *Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В., Губина А.В.* // Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров" -2011. -**17**. -С. 92—95.
6. *Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J.* // Carbohydrate Res. -1980. -**84**. -С. 287—295.
7. *Губина А.В., Низельский Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М.* // Магистериум. -2006. -**24**. -С. 58—64.
8. *Козак Н.В., Губина А.В., Клепко В.В. и др.* // Межвуз. сб. „Физикохимия полимеров". -2010. -**16**. -С. 214—219.
9. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
11. *Энциклопедия* полимеров. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -С. 66—67.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 07.11.2011

УДК 541.64:678.02

В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедєв, В.В.Мужев

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ІЗОЦІАНАТІВ ТА СИЛІКАТУ НАТРІЮ З ДОБАВКАМИ УРЕТАНВМІСНОГО ОЛІГОМЕРУ

Проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амінними реакційноздатними групами. Створено органо-неорганічні композити на основі одержаного уретанвмісного олігомеру, силікату натрію та ізоціанатів при різному співвідношенні відправних реагентів. Встановлено, що отримані органо-неорганічні композити мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю амінних груп в уретанвмісному олігомері, так і з особливостями формування структури композиту в цілому.

ВСТУП. Розробка органо-неорганічних полімерних композитів (ОНК) та дослідження їхніх властивостей є одним з перспективних напрямків у полімерній науці в останнє десятиріччя [1—3]. Це пов'язано з унікальними властивостями таких систем, які залежать від комбінування співвідношення вихідних традиційних матеріалів та способу їх отримання. Найпоширеніший спосіб одержання ОНК є золь–гель метод [4—7]. Альтернативним шляхом синтезу ОНК є спільна полімеризація органічних та неорганічних олігомерів [8, 9]. При цьому під час полімеризації ОНК відбувається взаємодія між функціональними групами неорганічних та органічних складових з утворенням композитів з комплексом властивостей, що не притаманні вихідним сполукам [10].

Властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічних і неорганічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [8, 9]. Авторами розроблені ОНК з високими показниками фізико-механічних властивостей при використанні модифікованої неорганічної складової [11, 12]. Слід чекати, що модифікація органічної складової, а саме ізоціанатних олігомерів, дасть можливість створити ОНК зі зміненим комплексом властивостей. Введення добавок уретанвмісного олігомеру, безумовно, позначиться на формуванні полімерної органічної матриці ОНК та на структурі композитів [13], а, отже, і на їхніх властивостях.

© В.Л.Будзінська, С.С.Іщенко, Є.В.Лебедєв, В.В.Мужев , 2012

Мета роботи полягала в створенні ОНК на основі ізоціанатів та силікату натрію з добавками уретанвмісного олігомеру і дослідженні фізико-хімічних властивостей таких композитів.

Об'єктами дослідження були: органо-неорганічні композиції на основі ізоціанатів та силікату натрію з добавками уретанвмісного олігомеру. Використовували силікат натрію (СН) з силікатним модулем, рівним 2.94 ± 0.5, який визначався згідно із ГОСТ 13079. Силікатний модуль ($m_{сн}$) — відношення кількості SiO_2 г/моль до Na_2O г/моль. Відсоток вільної води в СН складав 60 ± 3 % мас.

Застосовували уретанвмісний олігомер (МДГ) на основі макродіізоціанату (МДІ) та гідразинетанолу (ГЕ). Органо-неорганічні композиції на основі ізоціанатів, уретанвмісного олігомеру та силікату натрію готували за кімнатної температури при постійному перемішуванні. Отвердження ОНК проводили як моноізоціанатами, так і поліізоціанатами. Всі зразки ОНК отримували при співвідношенні неорганічної складової до органічної 40 % мас. : 60 % мас. відповідно.

Основні результати роботи одержані з використанням реологічних досліджень, інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) та комплексом фізико-механічних досліджень.

Залежність в'язкості уретанвмісного олігомеру від температури досліджували на приладі TA Instruments AR2000 Ex Rheometer у температурному інтервалі 20—35 °С через кожні 5 °С, використовуючи пристрій „плита–плита".

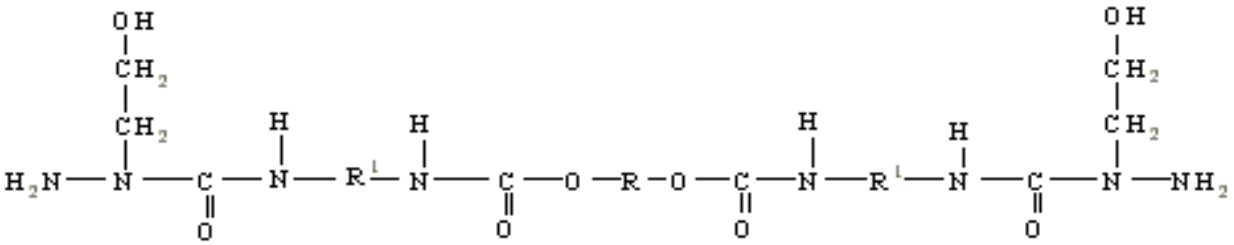
ІЧ-спектри вихідних та кінцевих продуктів реакцій знімали на спектрометрі Tensor 37 фірми Bruker в області 400—4000 $см^{-1}$ при температурі (20 ± 1) °С. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Міцність і відносне подовження при розриві зразків ОНК визначали згідно з ГОСТ 18299, а міцність та відносну деформацію при стисканні — згідно з ГОСТ 4651. В обох випадках дослідження проводили після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Першим етапом роботи було проведення синтезу уретанвмісного олігомеру на основі МДІ та гідразинетанолу. Преполімер МДІ був отриманий при взаємодії поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2.4—65 % і 2.6—35 %, МДІ мав 6 ± 0.5 % NCO-груп. Мольне співвідношення МДІ : ГЕ складало 1:2. Слід зазначити, що процес реакції МДІ та ГЕ супроводжується значним виділенням тепла. Тому для забезпечення сталого температурного режиму реакції, особливо початкового терміну, необхідно інтенсивно охолоджувати реактор з реакційною сумішшю, не допускаючи перевищення температури реакційної маси за 50 °С. Перемішування реакційної маси повинно бути значним, але сталим, завдяки незначній величині в'язкості при температурі витримки до завершення реакції. Хімічна структура синтезованого уретанмісного олігомеру (МДГ) представлена формулою, що наведена нижче.

Синтезований олігомер містить реакційноздатні амінні групи, що в подальшому при використанні МДГ при формуванні ОНК дасть змогу отримати більш зашитий полімер.

Як зазначалось вище, перспективним і економічним методом одержання органо-неорганічних наноматеріалів є формування їх у процесі сумісної полімеризації із рідких сумішей органічного та неорганічного компонентів. Використовуючи олігомери різного хімічного складу неорганічної і органічної природи та змінюючи їх співвідношення, можна одержувати полімерні матеріали з широким спектром властивостей. Структура таких ОНК є трьохфазною системою, що включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їх взаємодії [14]. В залежності від природи компонентів, способу та умов синтезу отримують полімерні композиційні матеріали різних типів — традиційний мік-



рокомпозит чи нанокомпозит або їх поєднання в різних співвідношеннях. Щоб досягти значного покращення властивостей ОНК, необхідно досягти рівномірного розподілу часток неорганічного олігомеру в полімерній матриці. Істотне значення при цьому має хімічна спорідненість неорганічного олігомеру і полімерної матриці. Визначальним є також знання кореляції між гідрофільно–гідрофобним балансом часток неорганічного олігомеру та його здатністю до диспергування (змішування) в полімерній матриці в процесі її тверднення. При дослідженні процесу диспергування неорганічних олігомерів у середовищі МДГ необхідно враховувати в'язкість олігомеру в залежності від температури.

На рис. 1, 2 наведені криві течії МДГ при різних температурах. Як видно, не при всіх температурах олігомер проявляє властивості неньютонівської рідини. Але слід зауважити, що із збільшенням температури МДГ наближається до ньютонівської рідини [15]. При температурах 20 і 25 °С олігомер проявляє псевдопластичність.

Таким чином, проведені реологічні дослідження визначили температурні режими (вище 30 °С) змішування СН з МДГ та затвердження ізоціанатами.

З метою отримання різнофункціональних композиційних матеріалів проводили затвердження МДГ з СН як моноізоціанатами, так і поліізоціанатами. Зокрема, для створення негорючих пінних матеріалів використовували для їх отвердження толуїлендіізоціанат, гексаметилендіізоціанат і додавали трихлоретилфосфат. Кількість моноізоціанату по розрахунку брали таку, щоб прореагували всі реакційноздатні групи МДГ. В обох випадках отримані пінні композити, які здатні до самогасіння. При створенні плівкових та конструкційних матеріалів для отвердження МДГ з СН використовували МДІ та ПІЦ відповідно.

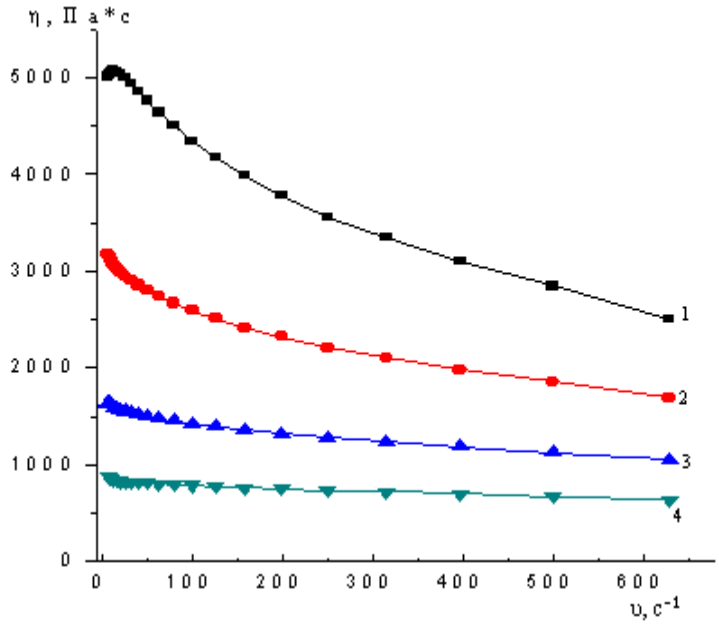


Рис. 1. Залежність в'язкості олігомеру МДГ від швидкості зсуву при різних температурах: *1* — 20, *2* — 30, 4 — 35 °С.

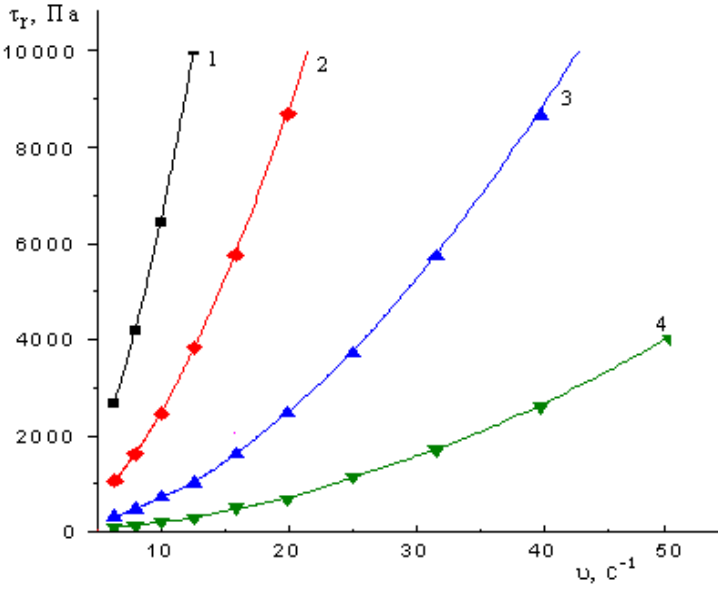


Рис. 2. Криві течії олігомеру МДГ при різних температурах: *1* — 20, *2* — 30, 4 — 35 °С

Механізм реакції МДГ, СН з ізоціанатами вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Так, на рис. 3 представлені ІЧ-спектри продуктів реакцій СН+ПІЦ (*а, б* — спектр *1*) та СН+МДГ+ПІЦ (*б, в* — спектр *2*). При порівнянні цих спектрів видно, що вони мають відмінності в інтенсивності характерних смуг.

Особливу увагу звертають на себе смуги 1080, 1535, 1670 та 3350 $см^{-1}$. Смуга 1670 $см^{-1}$ характеризує деформаційні коливання зв'язаних NH-груп [16, 17]. Інтенсивність цієї смуги на спектрі *2* (рис. 3, *а*) значно вища в порівнянні зі спе-

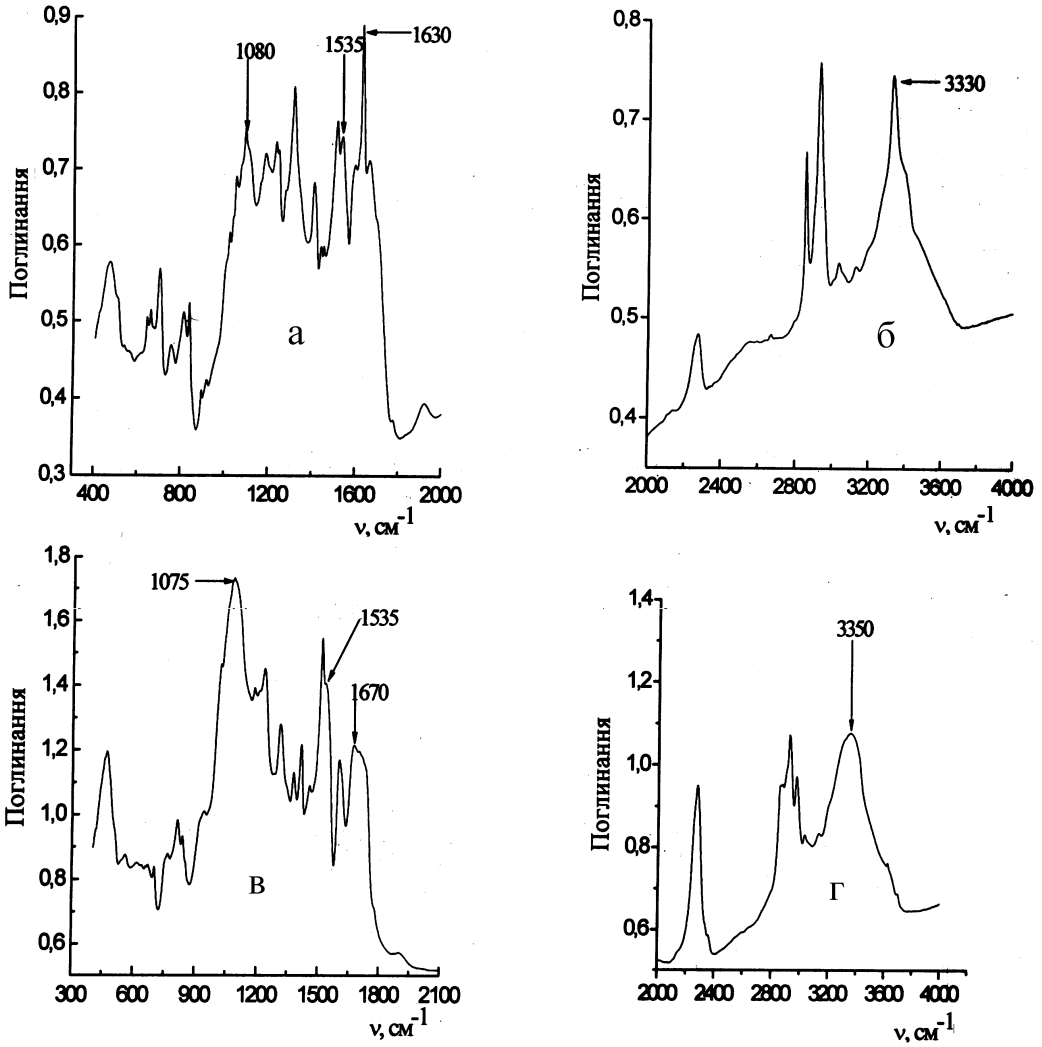


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів реакції: спектр 1 — 40 % мас. СН + 60 % мас. ПІЦ (*а*, *б*) та спектр 2 — 30 % мас. ПІЦ + 30 % мас. МДГ + 40 % мас. СН (*в*, *г*).

ктром *1*. Інтенсивність смуги 3350 $см^{-1}$ (спектр *2*, рис. 3, *г*) значно вища і має інший характер, ніж на спектрі *1* (рис. 3, *б*). Ця смуга характеризує валентні коливання зв'язаних NH-груп. З цього можна зробити висновок, що при формуванні ОНК при введенні МДГ більше утворюється сечовини, що пов'язано з наявністю NH_2 -груп в МДГ, що можуть виступати в якості реакційних груп по відношенню до ізоціанату, а також проявляти каталітичний вплив на реакцію води силікату натрію з ізоціанатом. На користь цього твердження свідчить і збільшення інтенсивності смуги 1080 $см^{-1}$, яка характеризує поглинання зв'язків Si–O–Si. Іншими словами, утворення більшої кількості сечовини при формуванні ОНК викликає більш інтенсивну поліконденсацію силікату натрію.

З приведеного аналізу можна зробити висновок, що в результаті формування системи СН+ +МДГ+ПІЦ отримуємо більш зашитий (розгалужений) композит в порівнянні з системою СН+ +ПІЦ, що повинно позначитися на фізико-механічних властивостях таких ОНК.

Дійсно, виявилось, що ОНК з використанням різних кількостей МДГ проявляють різні фізико-механічні властивості. В табл. 1 наведені міцність (*G*) та відносне подовження (*L*) при розриві різних за складом ОНК на основі МДГ,

Таблиця 1

Склад та фізико-механічні характеристики ОНК на основі МДІ, СН та МДГ

МДГ	МДІ	СН	*G*, МПа	*L*
% мас.				
0	60.0	40	4.1	756
0.5	59.5	40	4.2	870
1.0	59.0	40	4.5	945
1.5	58.5	40	6.4	1276
2.0	58.0	40	5.7	1126
2.5	57.5	40	4.4	845

Таблиця 2

Фізико-механічні характеристики ОНК на основі ПІЦ, СН та МДГ

МДГ	ПІЦ	СН	σ, МПа	Δε, %	σ, МПа	Δε, %
% мас.			14 діб		28 діб	
0	6.0	40	15	9	36	23
2.5	57.5	40	29	22	39	24
5.0	55.0	40	35	27	41	29

силікату натрію та МДІ.

Як видно з табл. 1, міцність при розриві зразків ОНК підвищується на 60 % для композиції 4, що вміщує 1.5 % мас. МДГ. Кількість МДГ в такій композиції відповідає за розрахунками необхідній кількості для реагування NH_2-груп у МДГ з ізоціанатами. При збільшенні кількості МДГ значення міцності майже не змінюється. В той же час відносне подовження при розриві зразків ОНК зростає зі збільшенням кількості МДГ і має екстремум також при 1,5 % мас. МДГ. Такі значення фізико-механічних показників можна пояснити наступним чином: по-перше, МДГ має амінні реакційноздатні групи, які можуть взаємодіяти з ізоціанатними групами, а також каталізувати реакцію сечовиноутворення води силікату натрію з ізоціанатними групами, по-друге, при додаванні невеликих кількостей МДГ змінюється склад та будова прошарків між органічною та неорганічною складовими [13, 14], що визначає структуру цих композитів, а, отже, й механічні характеристики. Слід відмітити, що отримані ОНК характеризуються високими показниками міцності. Це свідчить про те, що проходить формування більш зашитої системи, на що вказують наведені вище ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Для створення конструкційних матеріалів ОНК одержували на основі СН+МДГ+ПІЦ. У табл. 2 наведені значення міцності (σ) та відносної деформації (Δε) при стисканні різних за складом композицій.

Як видно з табл. 2, збільшення вмісту МДГ приводить до підвищення показників як міцності, так і відносної деформації при стисканні. Слід зазначити, що в залежності від складу композиту маємо різні механічні показники. Це, скоріше всього, може бути пов'язано зі структурою новоутвореного композиту.

Відомо, що при формуванні ОНК проходить ряд паралельно-конкуруючих реакцій, одна з яких є поліконденсація СН. У результаті цієї реакції неорганічна складова формується у вигляді сферичних або овоїдальних силікатних часток. У такій системі міцними є міжфазні зв'язки. Таким чином, структура ОНК є трьохфазною системою, що включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є прошарком між двома складовими [14]. Раніше [18] при дослідженні структури гібридних органо-неорганічних композитів на основі ізоціанатів, силікату натрію методом рентгенографії було показано, що первинні часточки силікату натрію утворюють дрібні масово-фрактальні агрегати на основі суцільно зв'язаних первинних, а потім зі слабо зв'язаних дрібних масових фракталів формуються великі масово-фрактальні агрегати. Збільшення вмісту неорганічного компоненту веде до зменшення розмірів як первинних, так і вторинних масово-фрактальних агрегатів. Полімерний органічний компонент в органо-неорганічному композиті, в свою чергу, розподіляється в прошарках масово-фрактальних агрегатів, утворених неорганічним компонентом. Товщину таких прошарків орієнтовно можна визначити близькою до розмірів масово-фрактальних агрегатів першого структурного рівня. На властивості ОНК суттєво впливає природа прошарків між неорганічною і органічної складовими, тобто введення в композит МДГ впливає на будову прошарків та визначає структуру і властивості ОНК [13, 19].

Таким чином, проведено синтез уретанвмісного олігомеру з амінними реакційноздатними

групами. Реологічні дослідження визначили температурні режими змішування СН з уретанвмісним олігомером. Встановлено, що отримані ОНК на основі СН, МДГ та ізоціанатів мають підвищені фізико-механічні характеристики, що пов'язано як з наявністю амінних груп в МДГ, так і з особливостями формування структури ОНК.

РЕЗЮМЕ. Проведен синтез уретансодержащего олигомера с аминными реакционноспособными группами. Созданы органо-неорганические композиты на основе синтезированного уретансодержащего олигомера, силиката натрия и изоцианатов при разном соотношении исходных реагентов. Установлено, что полученные органо-неорганические композиты имеют высокие физико-механические показатели, что связано как с присутствием аминных групп в уретансодержащем олигомере, так и с особенностями формирования структуры композита в целом.

SUMMARY. The oligomer which contains urethane with presence amines groups was preparation. Organic-inorganic polymer composites (ONC) based on oligomer which contains urethane, sodium of silicate and isocyanates was synthesized. That composites obtained are characterized by high deformation properties. The properties of ONC could be related to specific structure of composite and with presence amines groups in oligomer which contains urethane.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hsu Y.G., Lin K.H., Chiang I.L.* Material Science and Engineering B. -2001. -**87**. -P. 31—39.
2. *Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. et al.* // Polymer Bull. -2004. -**52**. -P. 209—218.
3. *Hsu Y.G., Chang L.F., Wang C.P.* Materials Science and Engineering A. -2004. -**367**. -P. 205—217.
4. *Brennan A.B., Wilkes G.L.* // Polymer. -1991. -**32**. -P. 733—739.
5. *Novak B.M.* // Adv. Material. -1993. -**5**. -P. 422—433.
6. *Hsu Y.G., Lin F.J.* // Appl. Polymer Science. -2000. -**75**. -P. 275—283.
7. *Kim K.M., Adachi K., Chujo Y.* // Polymer. -2002. -**43**. -P. 1171—1175.
8. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.*Б. // Композиционные полимерные материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
9. *Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Будзінська В.Л.* Вопросы химии и химической технологии. -2002. -**3**. -С. 80—86.
10. *Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 8. -С. 116—119.
11. *Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.* // Там же. -2009. -**75**, № 3–4. -С. 62—66.
12. *Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.* // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
13. *Лебедєв Є.В.* // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1985. -Т. 2. -С. 74—88.
14. *Придатко А.Б., Іщенко С.С., Лебедєв Є.В.* Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -Вип. 4. -С. 31—33.
15. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. -М.: Химия, 1985.
16. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
17. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
18. *Лебедєв Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 3. -С. 89—94.
19. *Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедєв Є.В., Головань С.В.* // Полімер. журн. -2011. -**33**, № 3. -С. 228—233.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 21.12.2011