

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 78
март
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ВОЛКОВ С.В. Про деякі пріоритетні напрямки фундаментальних і “орієнтованих” хімічних досліджень 3

Неорганічна та фізична хімія

- СЛЕНІЧ О.В., СОЛОПАН С.О., ТРОЩЕНКОВ Ю.М., БІЛОУС А.Г. Синтез слабоагломерованих наночастинок на основі сполук Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 з неводних розчинів 11
- КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І., ТОЛІСТОРОЖЕВ Г.Б., СКОРНЯКОВ І.В. Комплексоутворення паладію(II) з метилендифосфоновою кислотою 15
- ВЕЛИЧКО О.В., ГОЛІЧЕНКО О.А., ШТЕМЕНКО О.В. Комплексна сполука диренію(III) з 3-аміно-1-адамantanкарбоною кислотою 20
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., РАБОШВИЛЬ К.В., ЄФІМОВА І.С. Комплексоутворення ванадію(V) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 у водному та водно-органічних розчинах 25
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ТАРАСЕНКО С.О., ТІМУХІН Є.В., МЕНШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Вплив взаємодії у системі $\text{BaF}_2\text{---MgF}_2$, допованої Eu^{2+} та Eu^{3+} , на її фотолюмінесцентні властивості 31
- ГУНЬКО Г.С., САВИЦЬКИЙ Д.П., БОЛЬБУХ Ю.М., ПРИХОДЬКО Г.П. Структурування в дисперсних системах на основі полістиролу та багат шарових вуглецевих нанотрубок 34
- АЛЕКСАНДРОВ В.Д., ШЕБЕТОВСЬКА Н.В. Ендо- і екзотермічні ефекти плавлення та кристалізації сумішей в системі дифеніл—нафталін 40

Електрохімія

- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., ПІРСЬКИЙ Ю.К., НІКІТЕНКО В.М., ТКАЧЕНКО А.В., РУДЕНКО К.П. Біметалічні PdCo/C і PdNi/C електрокаталізатори відновлення кисню 45
- ХОВАНЕЦЬ Н.В., ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. Множинність стаціонарних станів у хімічних системах в умовах гідроксидної пасивації 49

Хімія високомолекулярних сполук

- ВРЕТІК Л.О., НІКОЛАЄВА О.А., ЗАГНІЙ В.В., ГУМЕНЮК Л.М., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Особливості гомо- та кополімеризації деяких диметакрилоїльних мономерів 59
- БОНДАРЕНКО П.О., ЯРОВА Н.В. Синтез і властивості олігоорганосилоксанів з метакрилатними фрагментами 66

Содержание

Колонка редколлегии

ВОЛКОВ С.В. О некоторых приоритетных направлениях фундаментальных и "ориентированных" химических исследований	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

ЕЛЕНИЧ А.В., СОЛОПАН С.А., ТРОЩЕНКОВ Ю.М., БЕЛОУС А.Г. Синтез слабоагломерированных наночастиц на основе соединений Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 из неводных растворов	11
КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И., ТОЛСТОРОЖЕВ Г.Б., СКОРНЯКОВ И.В. Комплексообразование палладия (II) с метилендифосфоновой кислотой	15
ВЕЛИЧКО Е.В., ГОЛИЧЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО А.В. Комплексное соединение дирения(III) с 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислотой	20
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., РАБОШВИЛЬ Е.В., ЕФИМОВА И.С. Комплексообразование ванадия(V) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах	25
ЗИПЧЕНКО В.Ф., ТАРАСЕНКО С.А., ТИМУХИН Е.В., МЕШКОВА С.Б., ДОГА П.Г. Влияние взаимодействия в системе $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, допированной Eu^{2+} и Eu^{3+} , на ее фотолюминесцентные свойства	31
ГУНЬКО Г.С., САВИЦКИЙ Д.П., БОЛЬБУХ Ю.Н., ПРИХОДЬКО Г.П. Структурообразование в дисперсных системах на основе полистирола и многослойных углеродных нанотрубок	34
АЛЕКСАНДРОВ В.Д., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н.В. Эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил—нафталин	40

Электрохимия

КУБЛАНОВСКИЙ В.С., ПИРСКИЙ Ю.К., НИКИТЕНКО В.Н., ТКАЧЕНКО А.В., РУДЕНКО К.П. Биметаллические PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторы восстановления кислорода	45
ХОВАНЕЦ П.В., ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. Множественность стационарных состояний в химических системах в условиях гидроксидной пассивации	49

Химия высокомолекулярных соединений

ВРЕТИК Л.А., НИКОЛАЕВА Е.А., ЗАГНИЙ В.В., ГУМЕНЮК Л.Н., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Особенности гомо- и сополимеризации некоторых диметакрилоильных мономеров	59
БОИДАРЕНКО П.А., ЯРОВАЯ Н.В. Синтез и свойства олигоорганосилоксанов с метакрилатными фрагментами	66

УДК 001.3:54(09)

С.В.Волков**О НЕКОТОРЫХ ПРИОРИТЕТНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И “ОРИЕНТИРОВАННЫХ” ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ****Всякая наука есть предвидение
Герберт Спенсер*

В ряде интервью [1, 2], обзорных статей [3–6] и докладов [7–9] последнего времени я позволил себе высказать ряд соображений относительно хода развития химических исследований, естественно, в наиболее близкой мне области знаний — неорганической химии. Если бы не последовавшие за этими предположениями разработки, подтвердившие некоторые прогнозы, то и не появилось бы желание продолжить их, даже в более расширенной форме, относящейся уже и к общей химии.

Сначала о примерах сбывшихся предвидений по неорганической химии. Предсказанный нами в 1981 году физико-неорганический вектор развития этой науки (активное внедрение в “неорганику” физических идеологий, методов и технологических приемов синтеза, становящихся из исследовательских синтетическими, и не только соединений и веществ, но и материалов [3]) усилился с созданием все более современных и мощных методов и приборов: электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей и атомно-силовой микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии, что и привело к фиксации и формированию науки нанохимии. Как тут не вспомнить известную мысль лауреата Нобелевской премии академика АН СССР Льва Ландау: “Метод важнее открытия”. Именно эти разработки, приборы и полученные результаты (например фуллерены) были удостоены нобелевских премий последних лет.

В дальнейшем подтверждение тезиса, что современная неорганическая химия становится физико-неорганической, напомним, что нобелев-

скими лауреатами 2010 года стали физики, в недавнем прошлом тоже наши соотечественники, получившие новый химический аллотроп углерода — графен.

Блестящими примерами все большего проникновения идеологии и методологии физико-неорганической химии в химию и технологию материалов могут служить доклады последнего (сентябрь 2011 года) XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии ведущих ученых неоргаников и материаловедов, членов Российской академии наук [10]. Доклады академиков РАН А.Г.Мержанова, Л.И.Леонтьева, Ю.В.Цветкова, А.М.Иевлева, В.М.Бузника, И.В.Горынина, членов-корреспондентов РАН И.А.Буфетова, А.Н.Гурьянова, Э.Л.Пастухова, А.А.Ремпеля, Е.А.Гудилина, В.Л.Столяровой, В.Л.Кожевникова, А.И.Холькина и других ученых были посвящены именно разнообразным физическим способам получения новых функциональных веществ, материалов, пленок, покрытий и т.п. Такие же исследования активно проводятся нами в Институте общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины [6, 9].

К самому свежему сбывшемуся прогнозу можно отнести следующую. В 2004 году я писал: “... обращаю внимание читателя, что все последние революционирующие науку, в том числе и химическую, находки (ВТСП, НАНО и др.) связаны с нестабильными, неравновесными процессами, явлениями, состояниями вещества и именно на пути исследования “метастабильности” можно ожидать еще более неожиданных открытий” [4]. И вот очередное подтверждение это-

* По материалам доклада (16 ноября 2011 г.) на юбилейной сессии, посвященной 80-летию Института общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины.

му — Нобелевская премия по химии 2011 года присуждена израильскому ученому Шейкману (г. Хайфа, институт “Технион”) за открытие квазикристаллов. Сначала они были синтезированы искусственно в неравновесных условиях (закалкой расплавов) в лаборатории, а затем найдены в природе (Россия, Чукотка), оказавшись то ли внеземными метеоритными, то ли вулканическими образованиями.

Приведенных примеров сбывающихся предвидений достаточно, чтобы осмелиться* перейти к более расширенному, а не только химико-неорганическому, прогнозированию направлений развития общей химии, а возможно и ее влияния на науку и общество.

Основываясь на тенденциях научно-технического прогресса, мною в 2003 году были подтверждены следующие, ставшие к тому времени очевидными, прогнозы путей развития науки и общества [1]: “... в XXI веке акцент, скорее всего, будет делаться на развитие:

- информационных систем;
- экологически безвредной энергетики;
- экономного расходования сырьевых ресурсов;
- биотехнологии”.

Нет ничего удивительного, что именно такие прогнозы как общемировые тенденции сформировали в 2011 году перечень приоритетных направлений развития науки и техники и в Украине (Постановление Кабинета Министров Украины от 18.01.2011 г. № 1/04-2-26):

- “інформаційні та комунікаційні технології;
- енергетика та енергоефективність;
- раціональне природокористування;
- науки про життя, нові технології профілактики та лікування найпоширеніших захворювань;
- нові речовини і матеріали”.

Наиболее отрадным для химиков в этом постановлении является включение в “приоритеты” направления “нові речовини і матеріали”, внесенного по инициативе ученых НАН Украины, а именно Отделения химии НАН Украины, тем самым получивших собственное поле для фундаментальных и прикладных (названных в заглавии статьи “ориентированных”) исследований, а не только выступающих, как правило, в ка-

честве неупоминаемых исполнителей на полях других приоритетов.

Введение термина “ориентированных” взамен “прикладных” обусловлено полным пренебрежением современного отечественного хозяйствования Украины (промышленного, сельскохозяйственного, медицинского и т.п.) к достижениям собственной науки, отсюда становящейся не прикладной, то есть приложимой к ним “сегодня”, а именно “ориентированной” на более мудрое “завтра”.

Из чего же должен складываться блок собственно фундаментальных химических приоритетных направлений? В работе “О некоторых тенденциях развития ряда направлений общей и неорганической химии”, опубликованной в Украинском химическом журнале в 2004 году, я выделил четыре таких, на мой взгляд, перспективных направления для обозначенных в заглавии статьи [4] областей знаний:

— химия метастабильных состояний — в развитие химических знаний;

— физико-неорганическая химия — как более общий и расширенный подход, чем нанохимия неорганических веществ;

— “зеленая” химия — включающая как химическую экологию, так и экологическую химию;

— гетерофазная координационная химия — как функциональный путь получения и применения новых высокоэффективных веществ и процессов: катализа, сорбции, экстракции и т.д.

Приятно было в 2008 году ознакомиться с директивами по основным направлениям и важнейшим проблемам исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук на 2009—2013 годы (совместный приказ Национальной академии наук Украины и Министерства образования и науки Украины), совпадающими в области химических наук едва ли не полностью, конечно, в более общих задачах и формулировках, с приведенными нами выше:

“2.1.1. Розвиток хімічних знань про речовини та процеси;

2.1.2. Нанохімія;

2.1.3. Хімічна екологія;

2.1.4. Біологічно активні речовини і матеріали;

2.1.5. Нові високоефективні хімічні процеси і матеріали”.

* Это отметил академик РАН Ю.А.Золотов: “... отобранные для первого раздела “Избранных трудов” обзорные статьи С.В.Волкова отличаются как высочайшим профессионализмом, так и смелостью сделанных выводов” [11].

Пожалуй, на этом — в прогнозировании путей развития фундаментальной и “ориентированной” химии — можно было бы и поставить точку, если бы не некоторые различия во взглядах на эти направления со стороны ученых и чиновников, формулирующих и раскрывающих их содержание.

Как же видят сами ученые развитие фундаментальных химических знаний о веществах и процессах и какие конкретно новые направления просматриваются на этом пути, то есть **что хотят познавать ученые?** Рассмотрим на примере взглядов российских и украинских ученых-химиков. На специально состоявшейся в 2003 году в Санкт-Петербурге научной сессии по новым направлениям в современной химии академик РАН А.Л.Бучаченко своим докладом справедливо провозгласил: “Верхний горизонт химии: спектроскопия, динамика и химия одиночных молекул”. Что поразительно совпало с нашими прогнозами в статье [4]: “Зависимость химических свойств от размера участвующих в реакции частиц и изменение вследствие этого их реакционной способности диктуют дальнейшую необходимость создания новых методов как для определения размеров и строения таких наночастиц и даже более мелких — кластеров (следующая ангстремная химия, 10^{-10} м), так и для исследования динамики их свойств при протекании химических реакций (следующая фемтосекундная спектроскопия, 10^{-14} м). Так что на горизонте просматривается далее “ангстремная” и “фемтосекундная химия”, то есть химия именно таких молекул.

На той же сессии в сообщениях академиков РАН Р.З.Сагдеева “Спиновая химия: достижения и перспективы” и В.Т.Калиникова “Материалы спинтроники” еще раз привлекалось внимание к использованию этих уникальных электронных состояний вещества. Смею напомнить, что в 1981 году мною было обращено внимание на следующее: “Поскольку кинетика и механизм неорганических реакций обычно не просты и в общем случае их нельзя предсказать и даже не всегда можно объяснить на основе общих электронных и термодинамических представлений, принципиально важной проблемой теоретической неорганической химии является установление закономерностей для скоростей протекания реакций неорганических веществ: окислительно-вос-

становительных, кислотно-основных, комплексобразования и др. Для этого желательно установить взаимосвязь между скоростями неорганических реакций и запретами на их протекание “по спине”, орбитальной симметрии и многоэлектронному переносу, как это было нами продемонстрировано на примере окислительно-восстановительных реакций координационных соединений” [3, 12].

Следует отметить, что и по другим разделам, декларируемым в 2008 году в качестве важнейших химических направлений, были сформулированы и освещены в докладах упомянутой выше сессии фундаментально-научные проблемы и пути их решения:

“2.1.2. Нанохимия (“Химический дизайн магнитных и оптических наноструктур”, академик РАН Ю.Д.Третьяков);

2.1.4. Биологически активные вещества и материалы (“Рациональный дизайн в медицинской химии”, академик РАН Н.С.Зефирова; “Перспективы молекулярного компьютеринга”, академик РАН В.И.Минкин);

2.1.5. Новые высокоэффективные химические процессы и материалы (“Градиентная химия. Эффекты центробежного поля ...”, академик РАН Г.А.Абакумов)”.

А как должны выглядеть химические исследования с точки зрения госчиновников, на этот раз Украины, то есть **что ожидает правительство от ученых?**

Проект приоритетных до 2015 года тематических направлений всех научных исследований и научно-технических разработок по их первоначальному замыслу (2010—2011 гг.) вообще не должен был включать фундаментальные химические исследования в качестве самостоятельного направления. Что же касается всех остальных направлений научных исследований (см. проект ниже), то все они, без исключений, определялись как сугубо технологические:

“1. Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави:

- 1.1. Енергозбереження;
- 1.2. Нанотехнології;
- 1.3. Інформаційні технології;

- 1.4. Біотехнології.
2. Енергетика та енергоефективність:
 - 2.1. Технології ефективного енергозбереження будівель і споруд;
 - 2.2. Технології електроенергетики;
 - 2.3. Технології енергетичного машинобудування;
 - 2.4. Технології нових видів палива і енерго-ресурсу;
 - 2.5. Теплонасосні технології.
3. Науки про життя, нові технології профілактики та лікування найпоширеніших захворювань:
 - 3.1. Технології створення молекулярно-діагностичних систем та терапевтичних засобів;
 - 3.2. Молекулярні та клітинні технології розробки діагностичних методів та терапевтичних засобів;
 - 3.3. Технології створення нових лікарських засобів на основі спрямованого дизайну біологічно активних речовин та використання наноматеріалів;
 - 3.4. Молекулярні біотехнічні створення нових організмів та продуктів для сільського господарства та харчової промисловості.
4. Нові речовини і матеріали:
 - 4.1. Технології отримання та застосування композиційних матеріалів;
 - 4.2. Технології отримання та застосування конструкційних матеріалів;
 - 4.3. Технології отримання та застосування наноматеріалів;
 - 4.4. Технології отримання та застосування функціональних матеріалів.
5. Інформаційно-комунікаційні технології:
 - 5.1. Технології отримання нового покоління електронної елементарної бази та електронних апаратних рішень;
 - 5.2. Грід-технології;
 - 5.3. Технології моделювання складних процесів та систем, у тому числі в умовах неповної інформації (в умовах невизначеності);
 - 5.4. Технології створення сховищ даних та баз даних;
 - 5.5. Віртуальні та хмарні технології;
 - 5.6. Технології захисту інформації;
 - 5.7. Методи обчислювання інтелекту. Еволюційні обчислювальні інформаційні технології.
6. Рациональне природокористування:
 - 6.1. Технології сталого використання, збереження і збагачення біоресурсів та покращення їх якості і безпечності;
 - 6.2. Технології моніторингу стану довкілля та

технології ремедіації екобезпечних об'єктів і територій;

6.3. Технології знешкодження та утилізації побутових і промислових відходів;

6.4. Технології раціонального водокористування та очистки води;

6.5. Технології очистки та запобігання забрудненню повітря шкідливими викидами”.

Оно и понятно. Уничтожив при переходе из СССР в СНГ прикладную науку (отраслевые министерства и их научно-исследовательские институты вплоть до заводских лабораторий) и материально подорвав заинтересованность в новых технологиях со стороны хозяйственников (например, исчезновение плана по новой технике вместе с “прогрессивкой”), чиновники переложили всю ответственность за технический прогресс на академические учреждения. Такая ситуация сложилась и в России с ее Академией наук, и в Украине с Национальной академией наук, — и это при убийственном сокращении общего объема финансирования науки и ничем не оправданного перекоса финансирования в пользу вузовской науки в ущерб значительно более развитой академической.

К тому же, исследования в области химии, просматривающиеся, например, в позициях проекта 1.2; 2.4; 3.1; 3.3; 4.2; 4.3; 4.4; 5.1; 6.2; 6.3; 6.4; 6.5, как уже упоминалось, утонули в технологических “приоритетах” других направлений в Украине. Аналогичная картина характерна и для российской науки. Так, наряду с научными пленарными докладами на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (сентябрь 2011 года) по традиционным проблемам развития химии в России: катализа (академик РАН В.Н.Пармон), радиохимии (академик РАН Б.Ф.Мясоедов), органического синтеза (академик РАН И.И.Моисеев), металлургии (академик РАН Л.И.Леонтьев), материалам авиационно-космической техники (академик РАН Е.Н.Каблов), а также по новым направлениям: супрамолекулярным системам (академик РАН А.И.Коновалов), нанореволюции в химии и технологии (академик РАН Ю.Д.Трегьяков), органическим и металлоорганическим соединениям с регулируемыми свойствами (академик РАН В.И.Минкин), — впервые прозвучали на высочайшем научном уровне сообщения о необходимости создания инновационного климата для химической науки: до-

стижения и инновационные перспективы химической науки (академик РАН С.М.Алдошин), медицинская химия в направленном конструировании инновационных препаратов (академик РАН С.О.Бачурин) и другие [10].

Таким образом, совершенно четко просматриваются и технологическая озабоченность руководства стран, и инновационные (пока что несовершенные) перспективы, и тревога ученых за свертывание фундаментальной науки.

Для разумного выхода из создавшегося положения важно найти компромисс между развитием фундаментальных (в основном бюджетных) и “ориентированных” (в основном инновационных) исследований. Этого, кажется, удалось достичь в Постановлении Кабинета Министров Украины № 942 от 7.09.2011 г. “Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямків наукових досліджень і науково-технічних розро-

бок на період до 2015 року” (таблица) [13].

Во-первых, важнейшие проблемы химии и развития химических технологий (таблица, приоритетное направление 1.3) получили государственную прописку среди фундаментальных научных исследований важнейших проблем развития научно-технического, социально-экономического, общественно-политического, человеческого потенциала для обеспечения конкурентоспособности Украины в мире и устойчивого развития общества и государства.

Во-вторых, новое внесенное тематическое приоритетное направление 6 (таблица) “Нові речовини і матеріали” зиждется едва ли не полностью на новейших разработках химии и химической технологии.

В-третьих, практически во всех иных приоритетных тематических направлениях (таблица, позиции 1.4; 3.5; 3.6; 4.3; 4.4; 5.6) подспудно оче-

1. Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави	2. Інформаційні та комунікаційні технології	3. Енергетика та енергоефективність
1.1. Найважливіші проблеми фізико-математичних і технічних наук 1.2. Фундаментальні проблеми сучасного матеріалознавства 1.3. Найважливіші проблеми хімії та розвитку хімічних технологій 1.4. Фундаментальні проблеми наук про життя та розвиток біо-технологій 1.5. Фундаментальні дослідження з актуальних проблем суспільних та гуманітарних наук	2.1. Нові апаратні рішення для перспективних засобів обчислювальної техніки, інформаційних та комунікаційних технологій 2.2. Інтелектуальні інформаційні та інформаційно-аналітичні технології. Інтегровані системи баз даних і знань. Національні інформаційні ресурси 2.3. Суперкомп'ютерні програмно-технічні засоби, телекомунікаційні мережі та системи. Грід- та клауд-технології 2.4. Технології та засоби розробки програмних продуктів та систем 2.5. Технології і засоби математичного моделювання, оптимізації, системного аналізу вирішення надскладних задач державного значення 2.6. Технології та інструментальні засоби електронного урядування. Інформаційно-аналітичні системи, системи підтримки прийняття рішень. Ситуаційні центри 2.7. Технології та засоби захисту інформації	3.1. Технології ефективного енергозабезпечення будівель і споруд 3.2. Технології електроенергетики 3.3. Технології атомної енергетики 3.4. Технології енергетичного машинобудування 3.5. Технології використання нових видів палива, скидних енергоресурсів, відновлювальних і альтернативних джерел енергії. Теплонасосні технології 3.6. Нанотехнології створення нового покоління мастильних матеріалів для промисловості. Технології та засоби експертно-аналітичного контролю якості моторних палив (автомобільних бензинів та дизельного палива згідно з вимогами “Євро-4”, “Євро-5”; скрапленого нафтового газу і біопалива) 3.7. Способи застосування сучасного енергоменеджменту. Технології забезпечення енергобезпеки

4. Рациональне природо-користування	5. Науки про життя, нові технології профілактики та лікування найпоширеніших захворювань	6. Нові речовини і матеріали
-------------------------------------	--	------------------------------

видна главенствующая роль химии и химической технологии.

Таким образом, можно считать приведенные тематические направления научных исследований и научно-технических разработок до 2015 года **приоритетными фундаментальными и “ориентированными” химическими исследованиями** именно для устойчивого, скорее эволюционного, развития (при бюджетном и инновационном финансировании) общества и государства Украина. Ведь только “фундаментальные исследования ведут к революциям, прикладные — лишь к усовершенствованиям” (Дж. Томсон).

Между тем вызывает неподдельный интерес, а какие именно перспективные и конкретные технологии по перечисленным тематическим направлениям могут оказать наибольшее влияние на развитие не только украинского, но и мирового

сообщества, или **что ожидает общество от науки?** И какова в ней роль химии и химической технологии?

К таким технологиям ученые, например, Масачусетского технологического института (США) в 2007 году на ближайшее десятилетие относят:

- “беспроводную Вселенную”, предполагающую взаимодействие электронных устройств друг с другом;
- “безопасный интернет”, уберегающий пользователей от разглашения личной информации;
- “растягиваемый кремний”, создающий новые формы этого вещества;
- “нанобиомеханику”, позволяющую создать биохимические комплексы для работы на наноуровне;
- “наномедицину”, позволяющую доставлять лекарства непосредственно в больные клетки;
- “ядерное перепрограммирование”, клонирующее здоровые клетки для обновления организма;

— “эпигенетику”, раннюю диагностику на генетических тестах онкологических и других заболеваний;

— “диффузное изображение”, сканирующее головной мозг не только для диагностирования, но и лечения шизофрении, болезни Альцгеймера и др.;

— “технологии сравнительного взаимодействия”, предотвращающую “смертоносные поломки” в организме на основе выяснения взаимодействия клеток.

Как видим, в самые перспективные технологии наибольшего и ближайшего влияния на общество попали либо информационные, либо “жизненно-медицинские” направления. И лишь три позиции из них как-то можно связать с химией: непосредственно — “растягиваемый кремний” и опосредованно — “нанобиомеханику” и “наномедицину”.

В долгосрочном прогнозировании роль химии выглядит и существеннее, и значительнее. По прогнозу Национальной инженерной академии США главными задачами на ближайшие 100 лет, группирующимися вокруг проблем экологического равновесия, здравоохранения, уровня жизни и уменьшения числа угроз, являются:

1. Экономный способ преобразования солнечного света в энергию;
2. Управляемая термоядерная реакция;
3. Сокращение выбросов парниковых газов;
4. Управление азотным циклом;
5. Обеспечение чистой пресной водой;
6. Улучшение медпрепаратов и информатика здравоохранения;
7. Разгадка принципов работы мозга;
8. Устранение ядерной угрозы;
9. Обеспечение безопасности киберпространства и развитие виртуальной реальности;
10. Создание инструментария для научных открытий и персонализация обучения.

Решение задач 3, 4, 5, 6 полностью опирается на использование фундаментальных знаний по химии и химической технологии; решение задач 1 и 7 допускает также частичное их применение. Хотелось бы обратить внимание на долгосрочное планирование создания инструментария для научных открытий, что никогда не осуществлялось и даже не планируется в нашей стране, и на решение задачи 3 по сокращению выбросов и парниковых газов. В первом случае мно-

гие из последних химических открытий, удостоенных нобелевских премий, суть экспериментальные работы, выполненные именно с помощью изобретенных новых приборов и методик. Этот “нобелевский” путь закрыт для нас навсегда из-за слабости отечественной (начиная еще со времен СССР) приборной базы — одной из самых главных причин нашего прогрессирующего научного отставания. В последнем случае задачу корректнее формулировать как “установление причин температурных колебаний на Земле и пути их корректировки”.

И еще на одно обстоятельство хотелось бы обратить внимание в заключительной части статьи. Общеизвестно, что наука не в состоянии решить ни один вопрос, не поставив при этом десятка новых, да и Природа постоянно подкидывает нам таковые. Так есть ли среди многочисленных явлений, поставивших сегодня науку в “глухий кут”, химические проблемы? И если есть, то каковы на них ответы химиков? Из набора таких чаще всего цитируемых двенадцати невыясненных явлений (на 2011 год) десять относятся к физике и астрофизике и лишь два можно связать с химией. К первым относятся:

- “темная материя” — недостаток видимой массы для гравитационного притяжения;
- “темная энергия” — расширение Вселенной с нарастающей скоростью (?). (Как тут не вспомнить Станислава Ежи Леца: “Вселенная расширяется — за счет Рая или Преисподней?”);
- “ультрасильное космическое излучение” — энергии больше, чем в среднем в нашей Галактике;
- “проблема горизонта” — идентичность фоновой температуры, возникшей за 10–33 с Большого взрыва, на протяженности в 28 млрд. лет;
- “непостоянные постоянные” — что-то меняется, или заряд электрона, или скорость света, или постоянная Планка;
- “тетранейтроны” — четыре частицы в системе с одинаковыми квантовыми числами?
- “аномалия Пионеров-10, -11” — их ускорение неизвестной природы;
- “обрыв Kuiper” — пустой космос за Плутон и астероидами;
- “сигнал из космоса” — узкий радиосигнал 1420 МГц, зафиксированный в 1977 году!
- “холодный ядерный синтез” — дополнительная энергия на Pd-электродах в D₂O.

На долю вторых — химических проблем — остаются:

— “марсианский метан” — выделение безжизненным грунтом планет CH_4 ?

— “Белфастская гомеопатия” — лечение бесконечно разбавленным раствором лекарства.

Попадание их в этот перечень чисто случайное, ибо, в первом случае, известен вулканический метан, а не только анаэробный; а во втором — гомеопатическим лечебным свойством может обладать структура самой воды, сформировавшаяся вокруг внесенного лекарства и сохраняющаяся при бесконечном разбавлении водой едва ли не до полного исчезновения самого лекарства. Так что на сегодняшний день химиков не только не удалось загнать в “глухий кут”, но и если осмотреться вокруг, то именно благодаря химии и химическим технологиям люди (несмотря на их брюзжание, что “химия виновата во многом”) преодолели Мальтусовское предостережение о перенаселении Земли, достигнув с помощью химии высоких урожаев сельскохозяйственных культур, обеспечили, пусть в разной степени, себя (многие миллиарды) продуктами питания, “химически” одеты и обуты, пользуются услугами “охимиченного” градостроительства, средств связи, транспорта (авиа-, авто- и всех других), фармацевтики и т.д. и т.п. Без всего этого современная жизнь Человека невозможна !

Я полностью солидаризуюсь с академиком РАН А.Л.Бучаченко, заявившим [14]: “...химия,

по существу, должна стоять в центре наук: она обеспечивает веществами, материалами и современными технологиями медицину, сельскохозяйственное производство, технику, электронику и т.д., 90 % всех технологий в своей основе — химические”.

1. *Интервью* С.В.Волкова // Университеты. -2003. -№ 1. -С. 152—160.
2. *Interview* S.V.Volkov // Coord. Chem. Rev. -2006. -250. -Р. 1843—1850.
3. *Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1981. -47, № 11. -С. 1132—1138.
4. *Волков С.В.* // Там же. -2004. -70, № 3. -С. 3—14.
5. *Волков С.В.* // Там же. -2011. -77, № 1. -С. 3—8.
6. *Волков С.В.* // Там же. -2012. -78, № 1. -С. 3—7.
7. *Волков С.В.* // XVII Мендел. съезд по общ. и прикл. химии: Тез.докл., 2003. -С. 195.
8. *Волков С.В.* // XXIV Международ. Чугаев. конф. по координац. химии (Россия, г. Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.): Тез. докл., 2009. -С. 615—616.
9. *Волков С.В.* // Международ. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия", 2011, Севастополь, Украина.
10. *XIX Мендел. съезд по общ. и прикл. химии.* - Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. -Тез. I–IV т.
11. *Волков С.В.* // Избранные труды. -Киев: Наук. думка, 2100. -С. 862.
12. *Волков С.В.* // Электрохимия. -1978. -14, № 10. -С. 1528—1532.
13. *Постанова* Кабінету Міністрів України від 7 вересня 2011 р. № 942.
14. *Академик* Валерий Алексеевич Легасов / М.М. Легасова. -М.: Спектр, 2010. -С. 250.

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

Поступила 20.03.2012

УДК 546.05[546.723'722–31]–546.732–31

О.В.Єленіч, С.О.Солопан, Ю.М.Трощенко, А.Г.Білоус

**СИНТЕЗ СЛАБОАГЛОМЕРОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК
НА ОСНОВІ СПОЛУК Fe_3O_4 ТА CoFe_2O_4 З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Синтезовано нанорозмірні частинки сполук Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 зі структурою шпінелі осадженням із неводних розчинів. В якості неводного середовища використано діетиленгліколь (DEG). Проведено кристалографічні, мікроскопічні та магнітні дослідження і зроблено аналіз впливу термічної обробки на розміри наночастинок.

ВСТУП. Нанокристалічні частинки сполук AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) із структурою шпінелі завдяки своїм цінним магнітним властивостям знаходять широке застосування в науці і техніці [1]. Особливий інтерес в останній час викликають дослідження, присвячені синтезу слабоагерованих наночастинок, які можуть знайти використання в медицині [2]. Значна кількість опублікованих робіт по одержанню наночастинок ґрунтується на реакціях співосадження малорозчинних сполук із водних розчинів з подальшим термічним розкладом цих продуктів до оксидів [3–6]. Механізм таких реакцій складний та неконтрольований, він включає процеси зародження кристалів, їх росту, укрупнення або агрегації, що протікають одночасно. Останні не дозволяють отримати наночастинки з бажаними властивостями.

Як відомо, реакцію осадження можна проводити у водних та органічних розчинниках. Використання неводного розчинника, зокрема діетиленгліколю, може бути особливо вигідним при співосадженні різнорідних металів, що мають велику різницю рН значень у водних середовищах. Методика синтезу наночастинок в органічних розчинах відрізняється від осадження із водних розчинів можливістю контролювати ступінчатий характер процесу синтезу при одночасній стабілізації утворених наночастинок. При виборі такого розчинника як реакційного середовища для вихідних реагентів необхідно враховувати його фізико-хімічні властивості. Так, відомо, що діетиленгліколь володіє хорошими комплексоутворюючими властиво-

стями та залишається в рідкій фазі в діапазоні температур від -10 до $+245^\circ\text{C}$, отже, може бути використаним як реакційне середовище у широкому інтервалі температур [7–9]. Він характеризується достатньо високим значенням діелектричної проникності ($\epsilon = 32$) для розчинення полярних неорганічних та деяких органічних речовин. Його особлива хелатуюча здатність, у порівнянні з іншим розчинником, який має подібну хелатуючу силу, наприклад, монобутиловим етером діетиленгліколя, при якому спостерігається швидке осадження гідроксидів [7], чи N-метилдіетаноламіном, при якому утворюються 11–16-нанометрові агрегати, що складаються із частинок 4–6 нм [9], протидіє утворенню гідроксидів-оксидів металів у розчинах, що містять стехіометричну кількість солі металу та гідроксиду натрію та продукують особливий механізм реакції з формуванням наночастинок 2–10 нм [10]. Введення води в розчин викликає гідроліз хелатних сполук з утворенням гідроксидів-оксидів металів у залежності від температури практично із кількісним виходом. Структура присутніх у реакційному середовищі комплексів невідома, але є докази того, що координаційна сфера металу складається із депротонованих молекул діетиленгліколю та аніонів NO_3^- в якості лігандів.

Автори [7, 8] проводили синтез наночастинок з використанням неводного розчину діетиленгліколю. Це дозволило розділити в часі процеси зародження кристалів та їх укрупнення, а також дає можливість контролювати процес росту та впливати на агрегацію. Проте в літера-

турі залишаються невирішеними проблеми, що пов'язані із встановленням впливу природи вихідних реагентів на властивості наночастинок, які одержуються, проведенням систематичних досліджень та порівнянням характеристик властивостей сполук Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 зі структурою шпінелі.

Тому мета нашої роботи — синтез і дослідження властивостей слабоагрегованих наночастинок сполук Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 із шпінельною структурою у неводному середовищі діетиленгліколю, де в якості вихідних реагентів застосовували нітрати металів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. В якості вихідних реагентів у роботі використано: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — ч.д.а.; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — ч.д.а.; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — х.ч.; NaOH — ч.д.а.; діетиленгліколь (DEG) 99 %; олеїнова кислота 90 %.

Синтез зразків Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 проводили в атмосфері аргону. Розчиняли 2 ммоль відповідної солі металу ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 4 ммоль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ у 40 мл DEG і розмішували 10—20 хв. Паралельно підготували розчин 16 ммоль NaOH в DEG. Розчин луку прикапували до суміші солей ($\text{A}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}$)) та розмішували 1—4 год, спостерігаючи зміну забарвлення кольорів від світлих до темних відтінків. Отриманий розчин піддавали термообробці 30—60 хв при 200—220 °С, досягаючи заданої температури за 1—1.5 год. При термічній обробці розчин ставав мутним і по закінченню реакції до реакційної суміші додавали олеїнову кислоту, розчинену в 20 мл DEG, перемішували 10—20 хв та припиняли нагрівання.

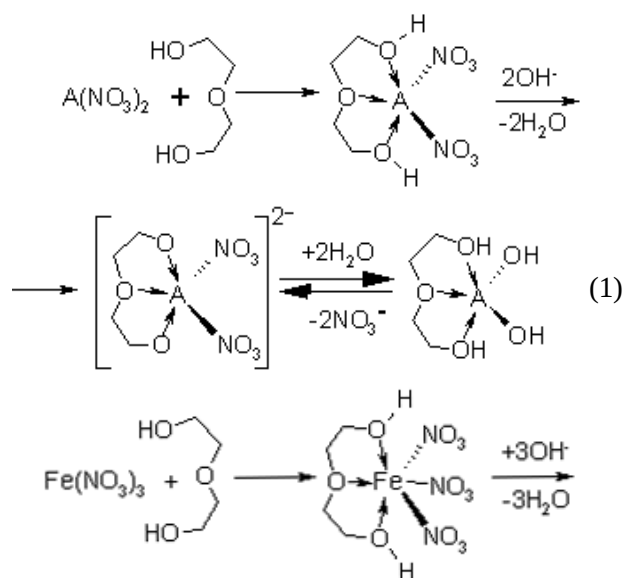
При охолодженні суміші спостерігали утворення чорного колоїдного розчину та дрібнодисперсної фази на дні колби. Використовуючи метод центрифугування, отримані наночастинки виділяли із розчину. Добутий твердофазний продукт промивали етанолом та сушили на повітрі. Одержували порошки масою ~ 0.45 г, що відповідає 80—90 % за виходом.

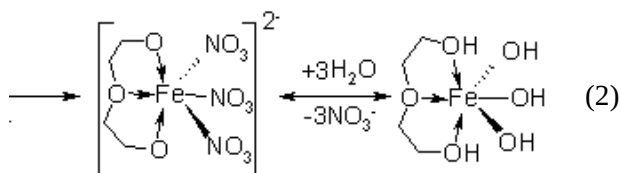
З допомогою спектроскопічного методу аналізу отримані наночастинки досліджували на присутність залишків олеїнової кислоти та діетиленгліколю після промивання порошоків етиловим спиртом. ІЧ-спектри знімали для порошоків, отриманих при 200 °С, на спектрометрі Specord-M31 в області 200—4000 cm^{-1} (таблет-

ки з KBr). Досліджувані порошки аналізували з використанням рентгенівського фазового аналізу. Одержано дифракційні картини для синтезованих наночастинок при 200 °С (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 4 с). Параметри елементарної комірки визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані. Для визначення розмірів та морфології проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія). Для дослідження магнітних властивостей застосовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували у таблетки та знімали петлі гістерезису при кімнатній температурі.

Механізм синтезу наночастинок феритів можна представити кількома простими схемами, які узгоджуються з літературними даними [7, 8]. При змішуванні розчину діетиленгліколю із розчинами вихідних металів $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}$) та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ утворюються комплекси відповідних металів. У присутності луку відбувається послаблення О—Н-зв'язків спиртових груп гліколя, внаслідок чого відщеплюються протони гідрогену, утворюючи аніонні комплекси металів у відповідності до реакцій (1)—(3).

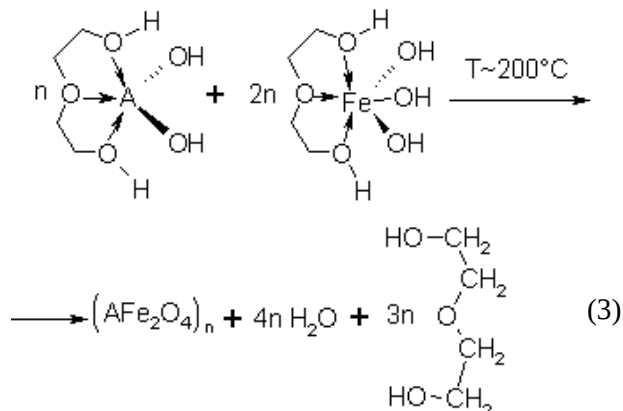
Інтенсивне розмішування та подальше прикапування розчину NaOH при кімнатній температурі приводить до початку реакції гідро-





лізу у присутності невеликої кількості води. Цей процес рівноважний і лише зміна температури впливає на зсув рівноваги реакції у бік одержання продукту реакції.

При підвищенні температури реакційної суміші зростає швидкість утворення зародків кристалізації. При досягненні температури системи 200 °С та витримуванні протягом деякого періоду відбувається рівномірне укрупнення наночастинок, що можна зупинити в будь-який момент, припинивши процес нагрівання:



На рис. 1, а показані результати ІЧ-спектроскопії нанопорошків феритів, отриманих після промивання абсолютним етанолом і висушених при 30—50 °С. В усіх спектрах спостерігаються дві широкі смуги поглинання ν_1 і ν_2 в межах 560 і 380 cm^{-1} , що можуть бути віднесені до коливань Me—O зв'язків у тетра- і октаедричних позиціях кристалічної ґратки AFe_2O_4 . Таке припущення узгоджується з [11], де дані смуги відповідають модам коливання Fe—O в катіонних підґратках кристалічної структури магнетиту.

Поряд із наведеними поглинаннями спостерігаємо сильні характеристичні смуги поглинання в області 1630—1650 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням карбоксианіону і вказують на присутність залишків олеїнової кислоти у нанопорошку після промивання спиртом [12]. Крім того, спостерігаються смуги погли-

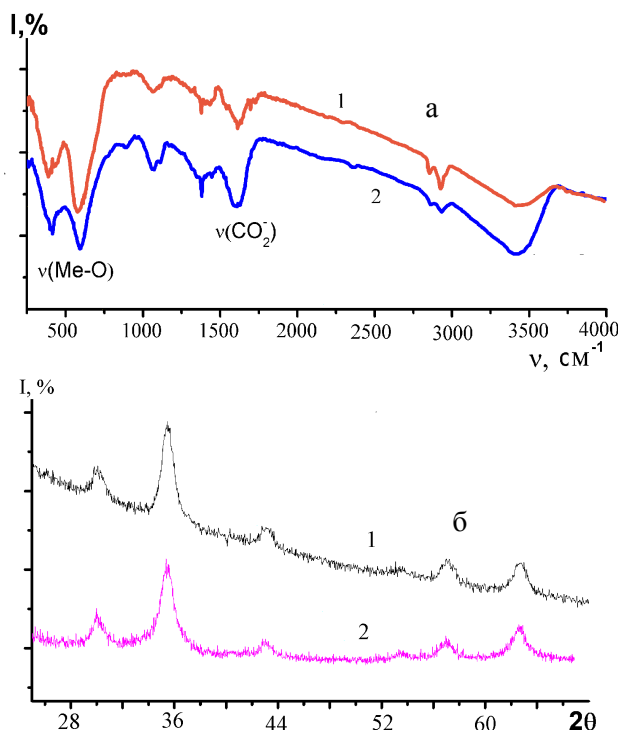


Рис. 1. ІЧ-спектри (а) і рентгенограми (б) нанопорошків феритів, отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі ~200 °С: 1 — Fe_3O_4 ; 2 — CoFe_2O_4 .

нання в області 2924 (ν_a C—H), 2853 (ν_s C—H) і 1405 (δ_s C—H) cm^{-1} , що відносяться до коливань карбонового ланцюга олеїнової кислоти [13].

Всі отримані зразки після висушування досліджували на присутність фази шпінелі AFe_2O_4 та наявність сторонніх домішок. Дані дифракції рентгенівських променів вказують на утворення структури шпінелі при температурі проведення синтезу 200—220 °С (рис. 1, б). Результати розрахунку параметрів елементарної комірки наночастинок сполук Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 показані в таблиці.

Для визначення розмірів синтезованих та прокалених при 900 °С феромагнітних наночастинок були проведені електронно-мікроско-

Параметри кристалічної ґратки та магнітні властивості синтезованих при 200 °С наночастинок

Наночастинка	a , Å	H , кА/м	σ_s , Ам ² /кг
FeFe_2O_4	8.363	4.4	18.8
CoFe_2O_4	8.1808	6.7	20.1

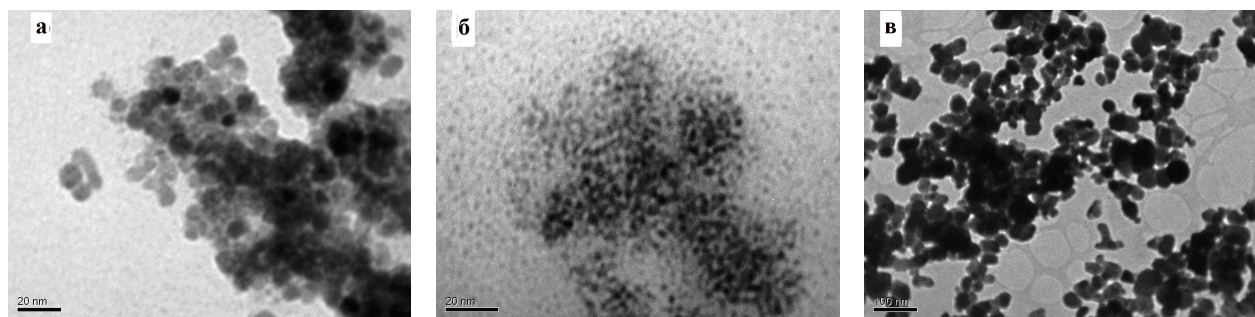


Рис. 2. Мікрофотографії нанорозмірних порошоків феритів, отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі $\sim 200^\circ\text{C}$ (а — Fe_3O_4 ; б — CoFe_2O_4) та прокалених при 900°C (в — CoFe_2O_4).

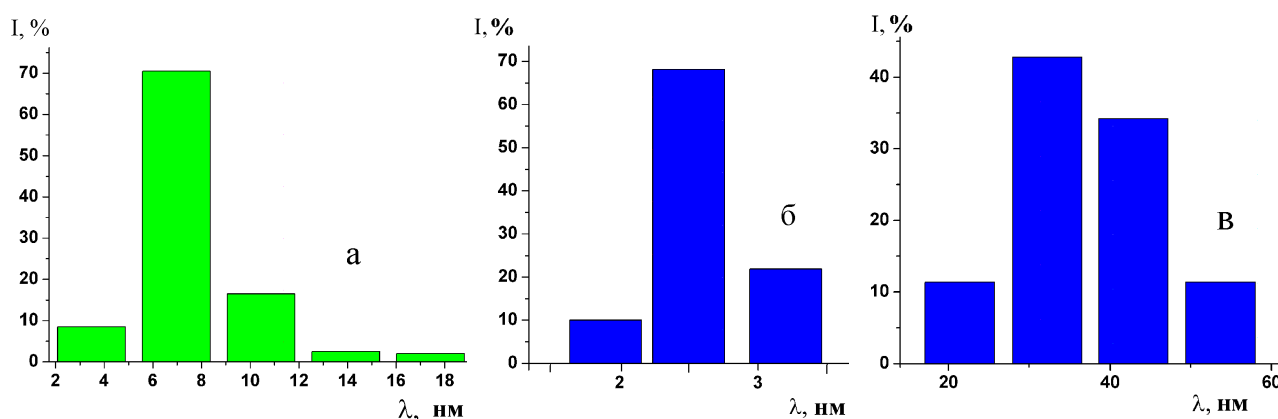


Рис. 3. Діаграми розподілення наночастинок за розмірами, синтезованих при 200°C (а — Fe_3O_4 ; б — CoFe_2O_4) та прокалених при 900°C (в — CoFe_2O_4).

підні дослідження, результати яких представлені на рис. 2. Виявилось, що частки, синтезовані при 200°C , характеризуються вузьким інтервалом розподілу за розмірами (рис. 3). Переважна кількість наночастинок (65—70 %) мають розміри 2.5—8 нм (рис. 2). При підвищенні температури до 900°C спостерігається значний ріст розмірів наночастинок та їх укрупнення і злипання (рис. 2). При цьому переважна кількість ($\sim 75\%$) наночастинок мають розміри 25—50 нм (рис. 3).

На рис. 4 представлені магнітні властивості досліджених нанопорошків, синтезованих при 200°C . Розраховані величини магнітного насичення та коерцитивної сили показані в таблиці. Результати дослідження показали, що синтезовані наночастинок характеризуються малими значеннями намагніченості насичення (σ_s) та коерцитивної сили (H).

ВИСНОВКИ. Таким чином, нами синтезовані слабоагреговані наночастинок сполук Fe_3O_4

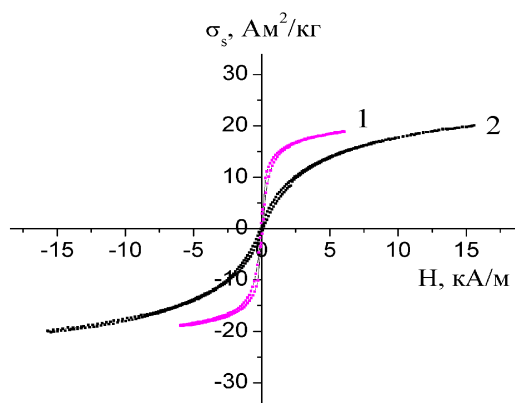


Рис. 4. Залежність намагніченості насичення від магнітного поля для сполук AF_2O_4 , синтезованих з неводних розчинів: 1 — Fe_3O_4 ; 2 — CoFe_2O_4 .

та CoFe_2O_4 із структурою шпінелі з неводних розчинів з використанням нітратів металів в якості вихідних реагентів. Проведені кристалографічні дослідження, які показали, що отримані при 200°C наночастинок є кристалічними і ха-

рактизуються однофазною шпінельною структурою. Наночастинки мають вузький інтервал розподілу за розмірами (50—70 %), порядку 4—8 нм. При підвищенні температури (до 900 °С) спостерігається ріст наночастинок до 25—70 нм. Результати дослідження магнітних властивостей вказують на малі значення намагніченості насичення та коерцитивної сили отриманих наночастинок.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы наноразмерные частицы соединений Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 со структурой шпинели осаждением из неводных растворов. В качестве неводной среды использован диэтиленгликоль (DEG). Проведены кристаллографические, микроскопические и магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры наночастиц.

SUMMARY. In this study we have synthesized nanoscale particles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 compound with spinel structure by precipitation of oxides from nonaqueous solutions. As a nonaqueous medium used diethylene glycol (DEG). We have investigated crystallographic, microscopic and magnetic features of synthesized particles. Analysis of the influence of heat treatment have been performed on the nanoparticles size.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P. Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. Kashevsky B.E., Agabekov V.E., Kashevsky S.B. et al. // Particuology. -2008. -6. -P. 322—333.
3. Jian Li, Dalin Dai, Baogang Zhao et al. // J. Nanoparticle Res. -2002. -4. -P. 261—264.
4. Wanga J., Lina Y. // J. Alloys and Compounds. -2008. -450. -P. 532—539.
5. Iida Hironori, Kosuke Takayanagi, Takuya Nakanishi, Tetsuya Osaka // J. Colloid and Interface Science. -2007. -314. -P. 274—280.
6. Kandasamy Velmurugana, Vellaiyappan Sangli Karuppanan Venkatachalapathy, Sechassalom Sendhlnathan // Materials Res. -2010. -13, № 3. -P. 299—303.
7. Caruntu D., Remond Y., Chou N.H. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 6137—6146.
8. Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V. // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -321. -P. 1372—1376.
9. Caruntu D., Caruntu G., Chen Y. et al. // Chem. Mater. -2004. -16. -P. 5527—5534.
10. Feldmann C., Jungk H.-O. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -40. -P. 359.
11. Dong Q., Kumada N. // J. Ceram. Soc. Japan. -2009. -117, № 8. -P. 881—886.
12. Lan Q. // J. Coll. Interface Science. -2007. -310. -P. 260—269.
13. Lee S.Y., Harris M.T. // Ibid. -2006. -293. -P. 401.

Надійшла 22.12.2011

УДК 661.898+543.48+543.429.23

А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ *

Методом рН-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P спектроскопии исследовано комплексообразование K_2PdCl_4 с метилендифосфоновой кислотой (МДФ, H_4L) в водных растворах с соотношением металл:лиганд 1:1 и 1:2 при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl). Рассчитаны константы образования анионных комплексов состава $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ ($\lg\beta = 23.23$ (0.1)) и $[\text{PdLC}_2]^{4-}$ ($\lg\beta = 17.97$ (0.08)). Установлено, что в образовавшихся комплексах эквимолярного состава молекула МДФ координирована к палладию (II) бидентатно атомами кислорода двух фосфоновых групп с замыканием шестичленного цикла $[\text{PdOPCPO}]$.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (проект Ф 41.3/013.)

© А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков, 2012

рактизуються однофазною шпінельною структурою. Наночастинки мають вузький інтервал розподілу за розмірами (50—70 %), порядку 4—8 нм. При підвищенні температури (до 900 °C) спостерігається ріст наночастинок до 25—70 нм. Результати дослідження магнітних властивостей вказують на малі значення намагніченості насичення та коерцитивної сили отриманих наночастинок.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы наноразмерные частицы соединений Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 со структурой шпинели осаждением из неводных растворов. В качестве неводной среды использован диэтиленгликоль (DEG). Проведены кристаллографические, микроскопические и магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры наночастиц.

SUMMARY. In this study we have synthesized nanoscale particles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 compound with spinel structure by precipitation of oxides from nonaqueous solutions. As a nonaqueous medium used diethylene glycol (DEG). We have investigated crystallographic, microscopic and magnetic features of synthesized particles. Analysis of the influence of heat treatment have been performed on the nanoparticles size.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Gubin S.P. Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. Kashevsky B.E., Agabekov V.E., Kashevsky S.B. et al. // Particuology. -2008. -6. -P. 322—333.
3. Jian Li, Dalin Dai, Baogang Zhao et al. // J. Nanoparticle Res. -2002. -4. -P. 261—264.
4. Wanga J., Lina Y. // J. Alloys and Compounds. -2008. -450. -P. 532—539.
5. Iida Hironori, Kosuke Takayanagi, Takuya Nakanishi, Tetsuya Osaka // J. Colloid and Interface Science. -2007. -314. -P. 274—280.
6. Kandasamy Velmurugana, Vellaiyappan Sangli Karuppanan Venkatachalapathy, Sechassalom Sendhilnathan // Materials Res. -2010. -13, № 3. -P. 299—303.
7. Caruntu D., Remond Y., Chou N.H. et al. // Inorg. Chem. -2002. -41. -P. 6137—6146.
8. Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V. // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -321. -P. 1372—1376.
9. Caruntu D., Caruntu G., Chen Y. et al. // Chem. Mater. -2004. -16. -P. 5527—5534.
10. Feldmann C., Jungk H.-O. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -40. -P. 359.
11. Dong Q., Kumada N. // J. Ceram. Soc. Japan. -2009. -117, № 8. -P. 881—886.
12. Lan Q. // J. Coll. Interface Science. -2007. -310. -P. 260—269.
13. Lee S.Y., Harris M.T. // Ibid. -2006. -293. -P. 401.

Надійшла 22.12.2011

УДК 661.898+543.48+543.429.23

А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С МЕТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ *

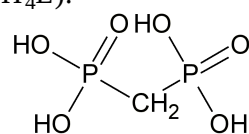
Методом рН-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P спектроскопии исследовано комплексообразование K_2PdCl_4 с метилендифосфоновой кислотой (МДФ, H_4L) в водных растворах с соотношением металл:лиганд 1:1 и 1:2 при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl). Рассчитаны константы образования анионных комплексов состава $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ ($\lg\beta = 23.23$ (0.1)) и $[\text{PdLCl}_2]^{4-}$ ($\lg\beta = 17.97$ (0.08)). Установлено, что в образовавшихся комплексах эквимольного состава молекула МДФ координирована к палладию (II) бидентатно атомами кислорода двух фосфоновых групп с замыканием шестичленного цикла $[\text{PdOPCPO}]$.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (проект Ф 41.3/013.)

© А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, В.И.Пехньо, Г.Б.Толсторожев, И.В.Скорняков, 2012

ВВЕДЕНИЕ. Бисфосфоновые кислоты, являющиеся структурными аналогами пирофосфата и содержащие связи P—C—P, обладают биологической активностью и используются в медицине для лечения заболеваний костной системы и нарушений метаболизма кальция [1, 2]. Бисфосфонаты устойчивы к кислотному и ферментативному гидролизу и пригодны для терапевтических применений.

Ближайшим аналогом неорганических пирофосфатов является метилendisфосоновая кислота (МДФ, H_4L):



На основе МДФ создан препарат Мебифон, в котором эффективно объединены его противоопухолевое действие и способность к угнетению деструкции костной ткани [3—5]. Достаточно широкое практическое применение МДФ в медицинской практике обусловило интерес к изучению ее кислотно-основных и комплексообразующих свойств. В литературе имеются данные об исследовании строения, кислотно-основных и комплексообразующих свойств МДФ по отношению к щелочным, щелочно-земельным и ряду переходных металлов [6—11]. Возможность применения комплексных соединений платиновых металлов с МДФ при лечении костных заболеваний, в том числе рака костей, обусловило необходимость изучения их строения, состава и устойчивости. В немногочисленных публикациях приведены данные по синтезу моно- и биядерных комплексов платины и палладия с МДФ и рядом производных бисфосфоновых кислот [12—16]. В мооядерных комплексах отмечена бидентатная координация одной молекулы бисфосфоновой кислоты атомами кислорода двух фосфоновых групп к центральному атому металла с замыканием шестичленного цикла [(Pt, Pd)OPCPO]. Два других места в координационной сфере платины или палладия занимают атомы азота молекул аммиака или аминов. В биядерных комплексах координационная сфера каждого атома металла содержит по два атома кислорода двух фосфоновых групп одной молекулы лиганда с образованием двух циклов [(Pt, Pd)O-

PCPO] и два атома азота молекул аммиака или аминогруппы производных моно- и полиаминов.

Цель работы — изучение комплексообразования K_2PdCl_4 с метилendisфосоновой кислотой в водных растворах при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных веществ использовали МДФ (Aldrich) и K_2PdCl_4 , полученный по методике [17]. pH-потенциометрическое титрование МДФ проводили 0.1 моль/л раствором KOH, свободным от карбонатов, при 20 ± 0.1 °C. Концентрация кислоты в исходных растворах составляла $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, начальный объем титруемых растворов — 20 мл. pH растворов измеряли на pH-метре 827 pH lab фирмы Metrohm. Калибровку pH-метра проводили с использованием стандартных буферных растворов с pH 1.68, 4.01, 6.86, 9.18 и учетом зависимости их pH от температуры. Кривые титрования МДФ содержали 40 точек в области pH 2.35—10.20. Спектрофотометрическое исследование проводили для серии растворов с постоянной концентрацией палладия (II) $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и переменной концентрацией МДФ $1.0 \cdot 10^{-3}$ — $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и серии растворов с соотношением металл : лиганд 1:1 и 1:2 при концентрации палладия (II) $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, МДФ $2.5 \cdot 10^{-3}$ и $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в зависимости от pH. Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу ($I = 0.15$ моль/л KCl). Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ($l = 1$ см). Измерения pH и запись ЭСП проводили через 24 ч после приготовления серии растворов, содержащих палладий (II) и МДФ.

Константы протонирования МДФ и константы образования комплексов рассчитывали по программе PSEQUAD [18] с использованием результатов pH-потенциометрии и спектрофотометрии по данным двух параллельных титрований:

$$\beta_{H_zL} = [H_zL]/[L][H]^z; \quad (1)$$

$$\beta = [M_xL_yH_zCl_q]/[M]^x[L]^y[H]^z[Cl]^q. \quad (2)$$

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Значения химических сдвигов сигналов ^{31}P δ (м.д.) определены от-

Константы образования и показатели констант диссоциации протонированных форм МДФ

$\lg \beta \text{ H}_2\text{L}$				Условия определения	Литература
$[\text{HL}]^{3-}$	$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	$[\text{H}_3\text{L}]^{-}$	$[\text{H}_4\text{L}]$		
10.42	17.75	20.50	22.20	0.1 моль/л KCl, 25 °C	[6]
10.57	17.57	20.35	—	0.1 моль/л $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, 25 °C	[7]
10.54	17.41	19.90	—	0.5 моль/л $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, 25 °C	[8]
10.42	17.75	20.50	22.20	0.1 моль/л $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, 25 °C	[9]
9.80	16.47	19.11	—	0.1 моль/л NaNO_3 , 25 °C	[10]
9.36	16.21	19.37	—	0.15 моль/л KCl, 20 °C	Наши данные
(0.02)*	(0.02)	(0.02)			
$\text{p}K_4$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_2$	—		
9.36	6.85	3.16	—		

* В скобках приведены стандартные отклонения величины $\lg \beta$.

носителем 85 % H_3PO_4 . Точность определения величины химического сдвига для сигналов ^{31}P составляла ± 0.1 м.д.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. МДФ является четырехосновной кислотой. Опубликованные в литературе константы диссоциации МДФ имеют большое расхождение в значениях, что связано как с разной природой фонового электролита и титранта, используемых при рН-потенциометрическом титровании, так и методами расчета значений констант (таблица). Приводимые в литературе значения $\text{p}K_1$, равные 1.7 и 1.3, свидетельствуют о том, что диссоциация первого протона МДФ происходит в сильноокислой среде с $\text{pH} < 2$. Это ограничивает применение метода рН-потенциометрического титрования для определения точного значения величины $\text{p}K_1$. Выбор для исследований в качестве фонового электролита раствора 0.15 моль/л KCl с физиологической концентрацией анионов хлора обусловлен необходимостью получения новых данных о взаимодействии палладия (II) с МДФ в биологических средах. Приведенные в таблице значения констант диссоциации рассчитаны без учета комплексообразования ионов калия с МДФ.

В водных растворах в зависимости от концентрации анионов хлора палладий (II) существует в виде хлороаквакомплексов состава $[\text{PdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-2}$ ($n = 0-4$) [19, 20]. Расчет констант образования комплексов палладия (II) с

МДФ проводили с учетом наличия в системе комплексных частиц: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($\lg \beta = 11.54$), $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ ($\lg \beta = 10.17$), $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\lg \beta = 7.76$) и $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ ($\lg \beta = 4.47$) [19].

В ЭСП растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 при увеличении концентрации МДФ, нейтрализованной тремя эквивалентами щелочи, в области $\text{pH} 5.29-6.96$ наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 21000 см^{-1} , обусловленной хлороаквакомплексами палладия (II). Появление и рост интенсивности полосы поглощения с максимумом при 24800 см^{-1} , вероятно, вызваны образованием комплекса палладия (II) с МДФ (рис. 1). Аналогичные изменения отмечены в ЭСП системы K_2PdCl_4 —

МДФ при соотношении компонентов 1:1 с увеличением pH растворов от 2.56 до 6.01 и при соотношении 1:2 — в области $\text{pH} 2.45-7.59$ (рис. 2, 3).

Положение максимума поглощения в ЭСП растворов при 24800 см^{-1} сопоставимо с положением максимума при 24000 см^{-1} , рассчитанным для плоско-квадратных комплексов палладия (II) с составом хромофора $[\text{PdO}_2\text{Cl}]$ [21]. Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии хлороаквакомплексов палладия (II) с МДФ образуются комплексы эквимолярного состава, в которых лиганд координирован к центральному иону металла двумя атомами кислорода

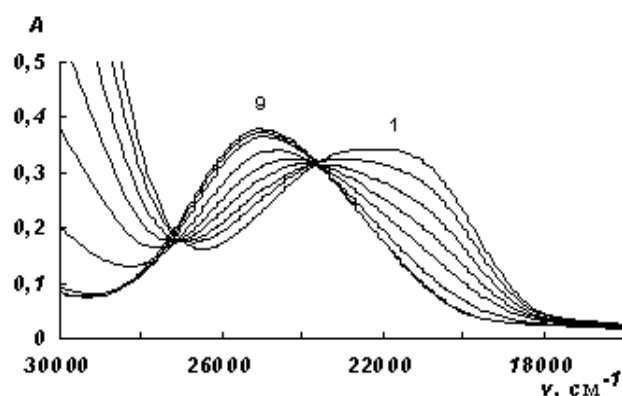


Рис 1. ЭСП системы $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —МДФ ($\text{C Pd(II)} = 2.5 \cdot 10^{-3}$; $\text{C H}_4\text{L} + 3 \text{ экв. KOH} = 1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в 0.15 моль/л KCl). pH : 1 — 5.29; 2 — 5.34; 3 — 5.37; 4 — 5.44; 5 — 5.50; 6 — 5.75; 7 — 6.28; 8 — 6.72; 9 — 6.96.

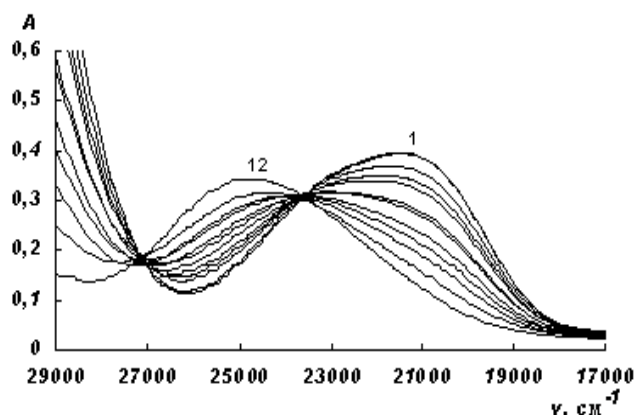


Рис. 2. ЭСП системы $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:1) ($C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ в 0.15 моль/л KCl). pH: 1 — 2.56; 2 — 4.34; 3 — 4.76; 4 — 4.89; 5 — 4.95; 6 — 5.09; 7 — 5.14; 8 — 5.27; 9 — 5.37; 10 — 5.48; 11 — 5.69; 12 — 6.01.

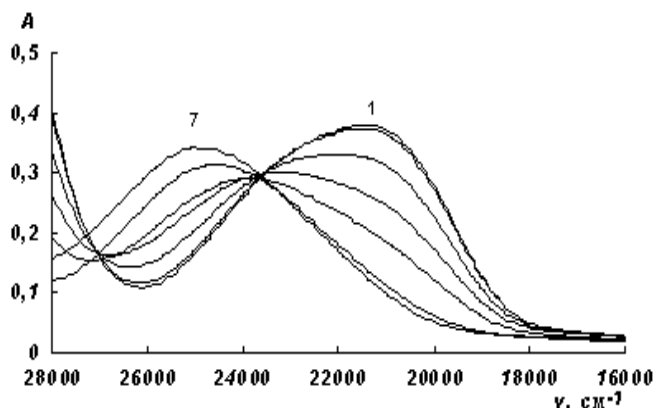
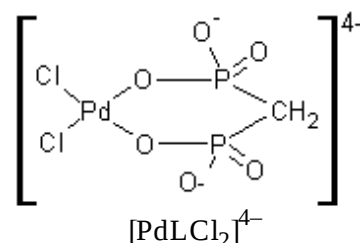
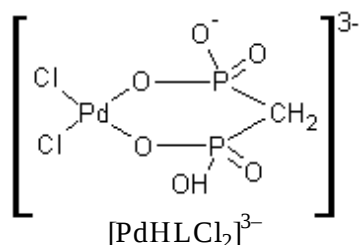


Рис. 3. ЭСП системы $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:2) ($C_{Pd(II)} = 2.5 \cdot 10^{-3}$; $C_{H_4L} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в 0.15 моль/л KCl). pH: 1 — 2.45; 2 — 2.65; 3 — 3.83; 4 — 4.82; 5 — 5.25; 6 — 6.55; 7 — 7.59.

фосфоновых групп. Два других места в координационной сфере палладия (II) занимают анионы хлора.

По данным электронной спектроскопии и pH-потенциометрии (рис. 1—3) рассчитаны константы образования комплексов состава $[PdHLC l_2]^{3-}$ ($\lg \beta = 23.23 (0.1)$) и



$[PdLC l_2]^{4-}$ ($\lg \beta = 17.97 (0.08)$) и константа кислотной диссоциации монопротонированного комплекса: $pK = \lg \beta \text{ PdHLC l}_2 - \lg \beta \text{ PdLC l}_2 = 5.26$.

Рассчитанные значения констант использованы для построения зависимости распределения равновесных концентраций комплексов различного состава от pH (рис. 4), из которой следует, что при физиологической концентрации анионов хлора и pH около 7 доминирующим является комплекс $[PdLC l_2]^{4-}$.

Для подтверждения полученных результатов проведено исследование комплексообразования палладия (II) с МДФ методом спектроскопии ЯМР ^{31}P . В спектрах ЯМР ^{31}P растворов, содержащих K_2PdCl_4 и МДФ в соотношении 1:1, с увеличением pH от 2.52 до 4.89 наблюдалось перераспределение интегральной интенсивности между сигналами ядер фосфора свободной МДФ, которые находятся в области 17.2—16.4 м.д., и сигналами, соответствующими ядрам фосфора координированных фосфоновых групп в области 40.9 м.д. (рис. 5, а). Как видно из спектра ЯМР ^{31}P , при pH 4.89 практически все фосфоновые группы МДФ входят в координационную сферу палладия (II). При pH 2.52—3.99 наблюдаются малоинтенсивные сигналы в области 27.7—4.6 м.д., которые могут соответствовать образо-

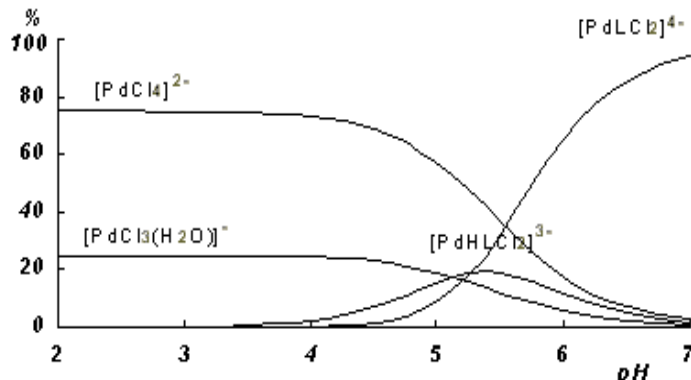


Рис. 4. Зависимость равновесного распределения комплексов различного состава от pH в системе $K_2[PdCl_4]$ —МДФ (1:1) ($C_{Pd(II)} = C_{H_4L} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ в 0.15 моль/л KCl).

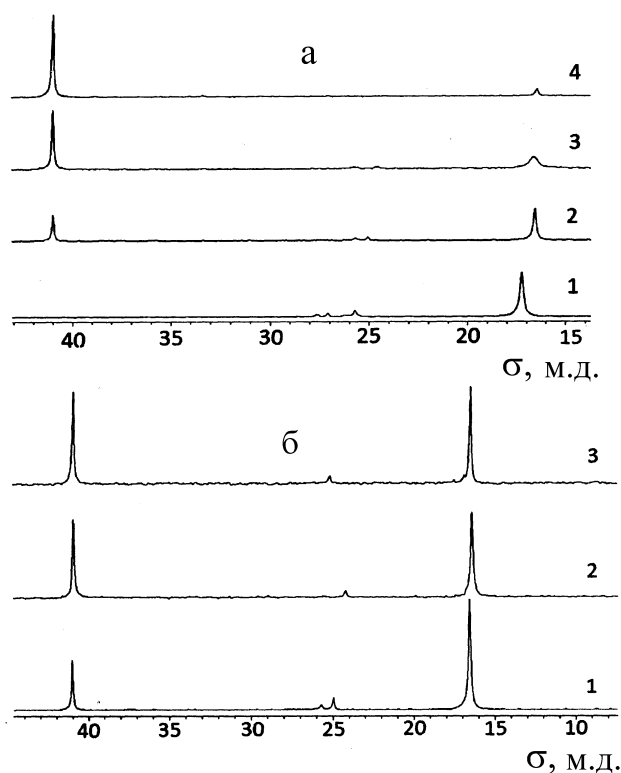


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{31}P систем: а — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —МДФ (1:1) ($C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), pH: 1 – 2.52; 2 – 3.60; 3 – 3.99; 4 – 4.89; б — $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —МДФ (1:2) ($C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л), pH: 1 – 3.65; 2 – 4.32; 3 – 6.74.

ванию с незначительным выходом комплексов с монодентатно координированной МДФ.

В спектрах ЯМР ^{31}P серии растворов, содержащих K_2PdCl_4 и МДФ в соотношении 1:2, наблюдаются сигналы ядер фосфора свободной МДФ при 16.5 м.д. и сигналы ядер фосфора бидентатно координированной МДФ при 40.9 м.д. (рис. 5, б). С увеличением pH от 3.65 до 6.74 наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала при 16.5 м.д. и одновременно ее увеличение при 40.9 м.д. В области pH 6.74 интегральные интенсивности указанных сигналов равны.

Такая эволюция сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P свидетельствует о том, что в системе K_2PdCl_4 —МДФ при соотношении компонентов 1:1 и 1:2 образуются комплексы эквимольного состава, в которых МДФ бидентатно координирована к палладию (II) двумя атомами кислорода фосфоновых групп.

Сравнение ЭСП, ЯМР ^{31}P спектров систем K_2PdCl_4 —МДФ и рассчитанных значений констант образования комплексов с полученными ранее данными для систем K_2PdCl_4 —1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (ГЭДФ) свидетельствует об одинаковом составе образующихся комплексов и способе координации данных лигандов к атому палладия [22, 23].

Таким образом, на основе данных pH-потенциометрии, электронной и ЯМР спектроскопии доказано, что при взаимодействии палладия (II) с МДФ, как и с ГЭДФ, образуются комплексы эквимольного состава, в которых координационное окружение палладия (II) сформировано двумя атомами кислорода двух фосфоновых групп лигандов и двумя хлорид-ионами.

РЕЗЮМЕ. Методом pH-потенціометрії, електронної та ЯМР ^{31}P спектроскопії досліджено комплексоутворення K_2PdCl_4 з метилєндифосфоновою кислотою (МДФ, H_4L) у водних розчинах зі співвідношенням метал:ліганд 1:1 та 1:2 при фізіологічній концентрації хлорид-іонів 0.15 моль/л KCl. Розраховано константи утворення аніонних комплексів складу $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ ($\lg\beta = 23.23 (0.1)$) і $[\text{PdLC}_2]^{4-}$ ($\lg\beta = 17.97 (0.08)$). Встановлено, що в комплексах еквімолярного складу молекула МДФ координувана до паладію (II) бідентатно атомами кисню фосфонових груп із замиканням шестичленного циклу $[\text{PdOPCPO}]$.

SUMMARY. By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and NMR ^{31}P spectroscopic methods the complex formation of K_2PdCl_4 with methylenediphosphonic acid at metal-to-ligand ratios of 1:1 and 1:2 and at physiological chloride-ions concentration of 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation stability constants for anionic complexes $[\text{PdHLC}_2]^{3-}$ and $[\text{PdLC}_2]^{4-}$ have been computed ($\lg\beta = 23.23 (0.1)$) and ($\lg\beta = 17.97 (0.08)$). It was found that MDP in equimolar complexes is coordinated by Pd(II) in a bidentate fashion through the oxygen atoms of two phosphonate groups to form a six-membered $[\text{PdOPCPO}]$ ring.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бифосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
2. Золотухина М.М., Крутиков В.И., Лаврентьев А.Н. // Успехи химии. -1993. -**62**, № 7. -С. 691—703.
3. Пат. України № 12053. -Опубл. 25.12.1996.
4. Пат. України № 36756. -Опубл. 15.08.2001.
5. Пат. України № 40714. -Опубл. 15.08.2001.
6. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведев Т.Я. и

- др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
7. Grabenstetter R.J., Quimby O.T., Flautt T.J. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 13. -Р. 4194—4202.
8. Carroll R.L., Irani R.R. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 11. -Р. 1994—1998.
9. Irani R.R., Moedritzer K. // J. Phys. Chem. -1962. -66. -Р. 1349—1353.
10. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
11. Carroll R.L., Irani R.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -30. -Р. 2971—2976.
12. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabsinska V. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249. -Р. 2458—2488.
13. Пат. 7,342,122 (US). -Опубл. 11.03.2008.
14. Пат. 2005/000858 WO. - Опубл. 06.01.2005.
15. Bau R, Sharon K.S. Huang, J.-An. F., McKenna C.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -110. -Р. 7546—7547.
16. Пат. 8806149 WO. -Опубл. 25.08.1988.
17. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. М.: Наука, 1964.
18. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -Р. 291.
19. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -6, № 4. -Р. 647—651.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Т.М.Варшал, В.М.Иванов. -М.: Едиториал УРСС, 2003. -С. 16.
21. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 15—19.
22. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Там же. -2006. -72, № 1—2. -С. 19—22.
23. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др. // Кординац. химия. -2008. -34, № 7. -С. 500—505

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступила 16.01.2012

УДК 546.719:54-386

Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III) С 3-АМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Разработана методика синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) цис-конфигурации с 3-амино-1-адамантанкарбоневой кислотой — цис-[Re₂(NH₃C₁₀H₁₄COO)₂Cl₄·2ДМСО]Cl₂, изучены его спектральные свойства, определена молярная электропроводность. Состав и строение полученного комплексного соединения доказаны методами элементного анализа, ЭСП, ИК-, ПМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ Биядерные кластерные карбоксилаты дирения (III), являясь привлекательным объектом для теоретических исследований из-за наличия уникальной связи металл–металл [1], вызывают также интерес в плане получения биоактивных веществ. В работах [2, 3] было показано, что дигалогенотетра-μ-карбоксилаты и тетрагалогеноди-μ-карбоксилаты цис- и транс-строения с алифатическими лигандами, помимо прочего, проявляют и противоопухолевую активность. Ключевая роль в проявлении комплексными соединениями дирения (III) антирадикальной активности и, возможно, противоопухолевых свойств [2] принадлежит, по мнению авто-

ров [4], биядерному фрагменту Re₂⁶⁺.

Лигандное окружение комплексобразующего центра Re₂⁶⁺ (природа лиганда, длина и его разветвленность, способ координации) также оказывает свое влияние на проявление этими соединениями биологической активности [5]. К примеру, ацетатные комплексы дирения (III) проявляют антирадикальную [4] и антипролиферативную [6] активность в меньшей степени, чем изобутиратные. Поэтому расширение ассортимента таких соединений и установление роли природы лиганда и кластерного комплексобразующего центра в изменении диапазона биоактивности новых соединений является актуальной

© Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко, 2012

- др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
7. Grabenstetter R.J., Quimby O.T., Flautt T.J. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 13. -Р. 4194—4202.
8. Carroll R.L., Irani R.R. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 11. -Р. 1994—1998.
9. Irani R.R., Moedritzer K. // J. Phys. Chem. -1962. -66. -Р. 1349—1353.
10. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
11. Carroll R.L., Irani R.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -30. -Р. 2971—2976.
12. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabsinska V. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249. -Р. 2458—2488.
13. Пат. 7,342,122 (US). -Опубл. 11.03.2008.
14. Пат. 2005/000858 WO. - Опубл. 06.01.2005.
15. Bau R, Sharon K.S. Huang, J.-An. F., McKenna C.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -110. -Р. 7546—7547.
16. Пат. 8806149 WO. -Опубл. 25.08.1988.
17. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. М.: Наука, 1964.
18. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -Р. 291.
19. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -6, № 4. -Р. 647—651.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Т.М.Варшал, В.М.Иванов. -М.: Едиториал УРСС, 2003. -С. 16.
21. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3. -С. 15—19.
22. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Там же. -2006. -72, № 1—2. -С. 19—22.
23. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др. // Кординац. химия. -2008. -34, № 7. -С. 500—505

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступила 16.01.2012

УДК 546.719:54-386

Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко

КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИРЕНИЯ(III) С 3-АМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Разработана методика синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) цис-конфигурации с 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислотой — цис-[Re₂(NH₃C₁₀H₁₄COO)₂Cl₄·2ДМСО]Cl₂, изучены его спектральные свойства, определена молярная электропроводность. Состав и строение полученного комплексного соединения доказаны методами элементного анализа, ЭСП, ИК-, ПМР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ Биядерные кластерные карбоксилаты дирения (III), являясь привлекательным объектом для теоретических исследований из-за наличия уникальной связи металл–металл [1], вызывают также интерес в плане получения биоактивных веществ. В работах [2, 3] было показано, что дигалогенотетра-μ-карбоксилаты и тетрагалогеноди-μ-карбоксилаты цис- и транс-строения с алифатическими лигандами, помимо прочего, проявляют и противоопухолевую активность. Ключевая роль в проявлении комплексными соединениями дирения (III) антирадикальной активности и, возможно, противоопухолевых свойств [2] принадлежит, по мнению авто-

ров [4], биядерному фрагменту Re₂⁶⁺.

Лигандное окружение комплексобразующего центра Re₂⁶⁺ (природа лиганда, длина и его разветвленность, способ координации) также оказывает свое влияние на проявление этими соединениями биологической активности [5]. К примеру, ацетатные комплексы дирения (III) проявляют антирадикальную [4] и антипролиферативную [6] активность в меньшей степени, чем изобутиратные. Поэтому расширение ассортимента таких соединений и установление роли природы лиганда и кластерного комплексобразующего центра в изменении диапазона биоактивности новых соединений является актуальной

© Е.В.Величко, А.А.Голиченко, А.В.Штеменко, 2012

задачей для химиков-синтетиков.

Расширение же спектра комплексных соединений дирения (III) возможно за счет выбора лигандов, обладающих собственной биологической активностью, такими, например, как производные адамантана [7, 8], которые широко используются для модификации биологически активных соединений и лекарственных препаратов [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза галогенокарбоксилата дирения (III) в качестве исходного вещества применяли $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, полученный по методике [12]. При проведении экспериментов использовали соляную, серную, уксусную кислоты, хлорид олова (II) марки х.ч. Диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации х.ч. применяли без дополнительной очистки, другие органические растворители очищали по известным методикам [13, 14].

Элементный анализ на содержание рения и хлора проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [15, 16].

Электронные спектры поглощения в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры снимали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг на Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Спектры протонного резонанса регистрировали на приборе Varian VXR-400 в смеси растворителей $\text{DMSO}-d_6\text{--CCl}_4$. Электропроводность раствора синтезированного соединения измеряли с помощью стандартной мостиковой схемы с использованием откалиброванной 1 М водным раствором калий хлорида ячейки с платиновыми электродами.

В качестве лиганда использовали гидрохлорид 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислоты ($\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$), которая была синтезирована и предоставлена нам для исследований К.В. Домасевичем (кафедра неорганической химии КНУ им. Тараса Шевченко).

Использование $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ в качестве исходного вещества связано с тем, что в его состав уже входит биядерный фрагмент Re_2^{6+} с четверной связью рений–рений [17, 18]. Кроме того, ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ содержит лабильные хлоридные лиганды, а его соли растворимы в большинстве органических растворителей [18], что облегчает прохождение реакций с образованием новых координационных соединений.

Гидрохлорид 3-амино-1-адамантанкарбоно-

вой кислоты хорошо растворяется в горячей воде, умеренно — в холодной воде, ограничено — в ДМСО, содержащем небольшое количество воды. Для проведения синтеза была выбрана смесь растворителей ДМСО—ацетон в соотношении 1:50. Такой выбор обусловлен тем, что ацетон является полярным веществом, в котором хорошо растворим исходный $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, а электронодонорный ДМСО растворяет исходную кислоту. Для сокращения времени проведения синтеза необходимо добавление в реакционную среду 2–3 капель воды, что позволяет увеличить растворимость кислоты-лиганда. При кипячении смеси $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с $\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$ (мольное соотношение 1:5) в ацетоне с 1.5 мл ДМСО в течение 10 ч наблюдается образование осадка синего цвета, при этом ЭСП реакционного раствора показал наличие пика исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ — 14705 см^{-1} [18], а ЭСП раствора полученного осадка в изопропиловом спирте — пика при 15625 см^{-1} , что, согласно литературным данным, указывает на мостиковую координацию карбоксилатного лиганда в экваториальные положения к кластерному фрагменту Re_2^{6+} с получением цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения (III) [19, 20].

В результате проведенных экспериментов были подобраны следующие оптимальные условия проведения синтеза. Раствор исходных веществ — 0.5 г ($4.39\cdot 10^{-4}$ моль) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ и 0.3045 г ($1.31\cdot 10^{-3}$ моль) $\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$ в ацетоне с добавлением 0.5 мл ДМСО кипятили в инертной атмосфере. Через 16 ч образовывался осадок синего цвета, который после охлаждения реакционного раствора фильтровали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом. Выход полученного вещества составил 79.4 % (0.3655 г). Целевой продукт не растворяется в неполярных и хорошо растворяется в полярных органических растворителях. Схема синтеза приведена далее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЭСП раствора в изопропиловом спирте полученного после перекристаллизации цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{DMSO}$ в видимой области содержит единственный максимум поглощения при 16393 см^{-1} (рис. 1). Анализ литературных данных [18, 21] позволяет утверждать, что по расположению и интенсивности данный пик соответствует $\delta\rightarrow\delta^*$ -электронному переходу четверной связи металл—металл для цис-тетрахлороди- μ -карбоксила-

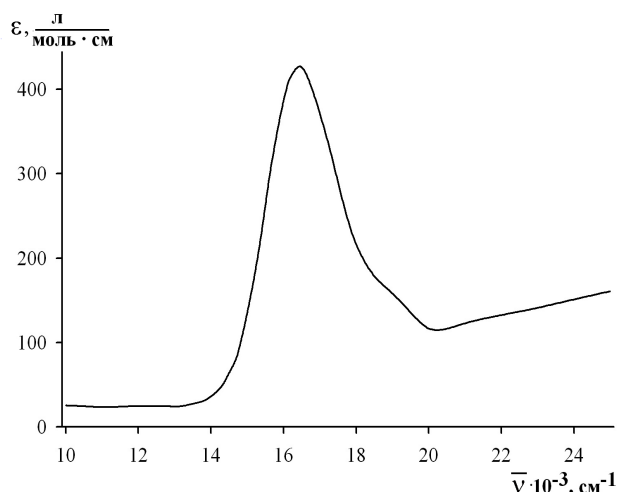
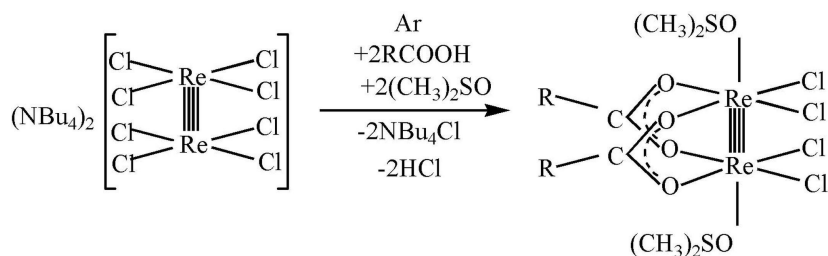


Рис. 1. ЭСП раствора комплекса Re(III) с $\text{NH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COOH}\cdot\text{HCl}$ в изопропиловом спирте. $C_M = 9.45 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

та дирения (III) [1, 19, 22]. Такое предположение подтверждается литературными данными об ЭСП для соединений аналогичного структурного типа, строение которых было доказано с помощью прямого рентгеноструктурного анализа [23—25].

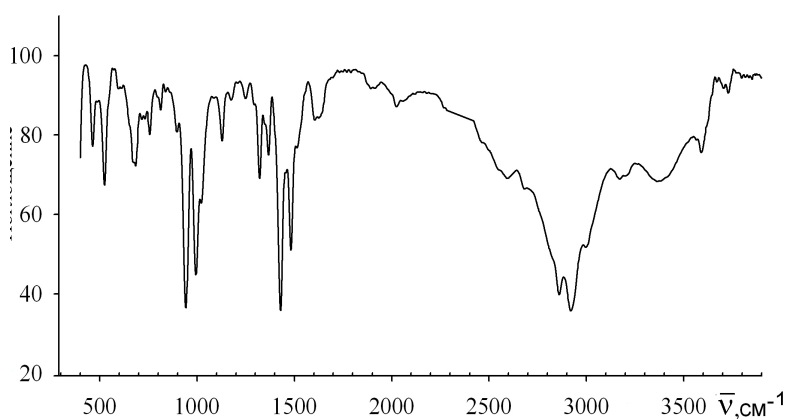


Рис. 2. ИК-спектр синтезированного комплекса в KBr.

Кроме того, для подтверждения строения полученного вещества был снят ИК-спектр в таблетках KBr. Как видно из рис. 2, в спектре полученного соединения присутствует интенсивная полоса в области $1420\text{—}1470\text{ см}^{-1}$, которая относится к $\nu(\text{CO})$ координированной карбоксильной группы, и свидетельствует о мостиковой координации этой группы к кластеру Re_2^{6+} [22].

Примечательным является наличие в спектре широкой размытой полосы в области $2700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Такая полоса — результат наложения узких интенсивных полос при 2930 и 2866 см^{-1} , относящихся к колебаниям адамантового ядра ($\nu(\text{C-H})$ в CH_2 -группах) [7], при 2998 см^{-1} — колебаниям ДМСО ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$), и главного максимума широкой полосы средней интенсивности колебания протонированной аминогруппы ($\nu(\text{N}^+\text{-H})$) [26].

Для подтверждения подобного предположения был снят спектр протонного магнитного резонанса для полученного вещества (рис. 3).

В спектре ПМР синтезированного соединения присутствует полоса при 8.659 м.д., что соответствует, согласно [26], сигналу протонированной аминогруппы. Наблюдаются также сигналы, которые могут быть отнесены к протонам аксиального лиганда (ДМСО) — 2.542 , 2.504 м.д. и 3.137 м.д. — к недейтерированным количествам ДМСО и примесным количествам воды в нем. Остальные сигналы относятся к резонансу протонов адамантового ядра. Таким образом, можно сделать вывод о наличии в биядерном комплексе протонированной аминогруппы и предложить формулу соединения: $[\text{Re}_2(\text{NH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{-Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}]\text{Cl}_2$.

Состав полученного соединения проанализирован с помощью элементного анализа. Найдено, %: Re — 30.75 ; Cl — 18.50 . Вычислено, %: Re — 32.89 ; Cl — 18.83 . Эти данные подтверждают образование соединения формулы $\text{Re}_2(\text{NH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_6((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2$, в котором, в отличие от известных в литературе производных алифатических кислот [1,

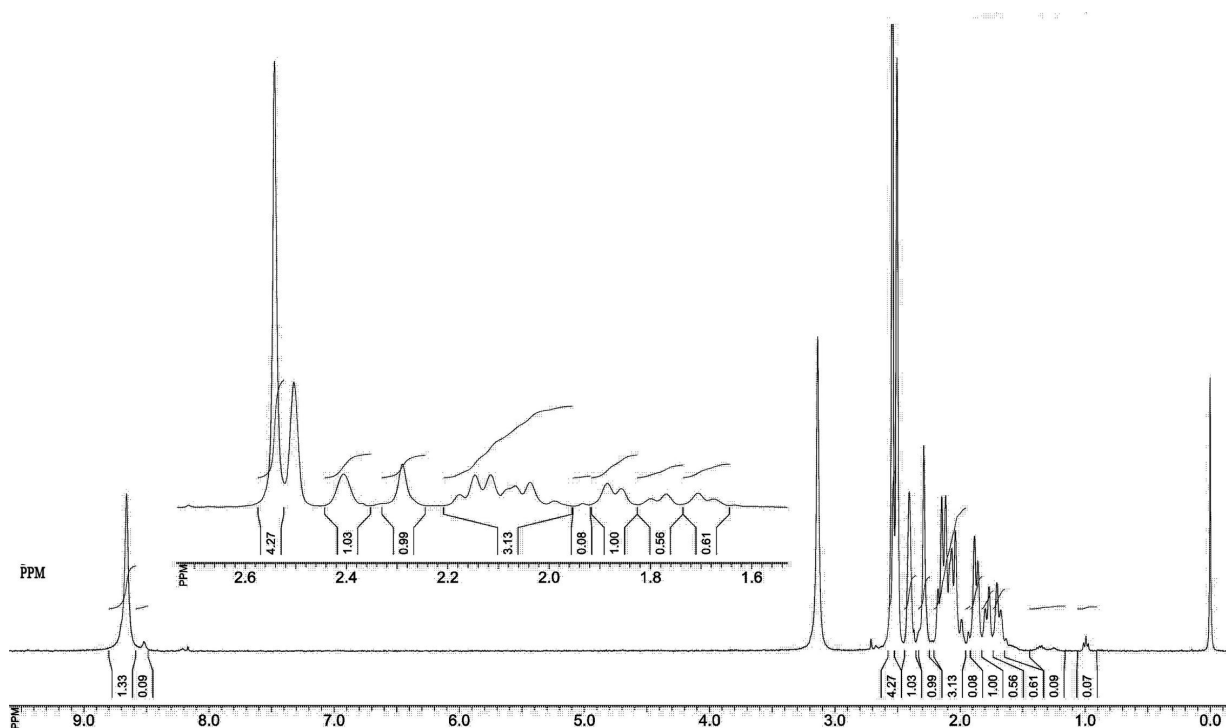


Рис. 3. ПМР-спектр комплекса Re(III) с 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислотой.

19, 20], содержится не 4, а 6 атомов Cl. Такое отличие связано с наличием двух протонированных аминогрупп, что было доказано с помощью ПМР и ИК-спектроскопии. Полученный комплекс содержит два остатка 3-амино-1-адамантанкарбоновой кислоты с мостиковой координацией к кластеру Re_2^{6+} , что подтверждается с помощью ЭСП и ИК-спектров. Согласно данным ЭСП, указанное соединение имеет цис-конфигурацию, которая требует присоединения электронодонорных лигандов (в данном случае ДМСО) в оба аксиальных положения кластера Re_2^{6+} , что подтверждается с помощью элементного анализа, ПМР и ИК-спектроскопии. Как известно, кластер Re_2^{6+} имеет координационное число, равное десяти [1, 19, 20], что делает невозможным присоединение всех шести атомов Cl во внутреннюю сферу при наличии двух $\text{NH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO}$ -групп с мостиковой координацией и двух молекул ДМСО. Такой вывод подтверждается исследованием молярной электропроводности водного раствора синтезированного карбоксилата димерения (III). Полученные результаты приведены на рис. 4 и свидетельствуют об образовании электролита типа 1:2. Отнесение к типу электро-

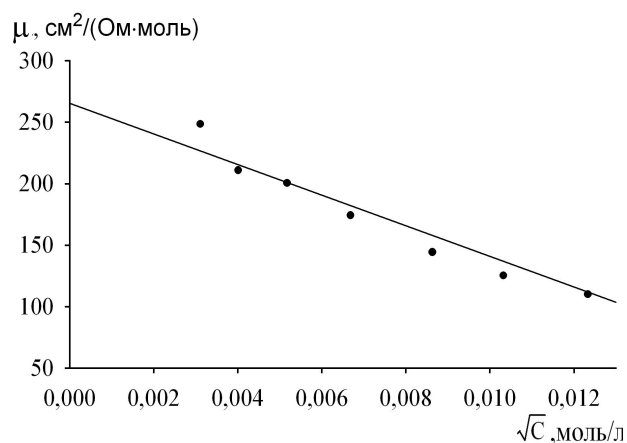


Рис. 4. Молярная электропроводность раствора в воде цис- $[\text{Re}_2(\text{NH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMSO}]\text{Cl}_2$.

лита сделано на основании полученных усредненных данных электрической проводимости и величины молярной электропроводности при бесконечном разбавлении, приведенной в литературе [27].

Таким образом, в результате проведенных исследований был получен в твердом виде комплекс димерия (III) с гидрохлоридом 3-амино-1-

адамантанкарбоновой кислоты, изучен его состав, строение, спектральные свойства.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику синтезу галогенокарбоксилату диренію (III) цис-конфігурації з 3-аміно-1-адамантанкарбоною кислотою — цис-[Re₂(NH₃C₁₀H₁₄COO)₂Cl₄·2DMCO]Cl₂, вивчено його спектральні властивості, визначено молярну електропровідність. Склад і будову отриманої комплексної сполуки доведено методами елементного аналізу, ЕСП, ІЧ-, ПМР-спектроскопії.

SUMMARY. The method of synthesis of halogenocarboxylate of dirhenium (III) with 3-amino-1-adamantanecarboxylic acid was elaborated, its spectral properties are studied, molar conductivity was determined. Composition and structure of the received complex compound estimated by the methods of elemental analysis, EAS, IR-, PMR-spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Multiple Bonds between Metal Atoms* / Eds. F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton. -New York: Springer Science, 2005.
2. *Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A.* // *Anticancer Res.* -2007. -27. -P. 2487—2492.
3. *Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V.* // *Chemistry and biodiversity.* -2008. -5. -P. 1660—1667.
4. *Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. et al.* // *Metal ions in biology and medicine.* -2008. -10. -P. 229—234.
5. *Shtemenko A.V., Collery Ph., Shtemenko N.I. et al.* // *Dalton Trans.* -2009. -26. -P. 5132—5136.
6. *Пат. 81311 Україна, МКІ С07F1/08,3/06.* -Опубл. 25.12.2007; Бюл. № 21/2007. -С. 10.
7. *Багрий Е.И.* Адамантаны : получение, свойства, применение. -М: Наука, 1989.
8. *Спасов А.А., Хамидова Т.В., Бугаева Л.И., Морозов И.С.* // *Хим.-фарм.журн.* -2000. -43, № 1. -С. 3—9.
9. *Даниленко Г.И., Вотяков В.И., Андреева О.Т., Шашихина М.Н.* // Там же. -1976. -№ 7. -С. 60—62.
10. *Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В.* // Там же. -1974. -№ 7. -С. 6—8.
11. *Ковтун В.Ю., Плахотник В.М.* // Там же. -1987. -28, № 8. -С. 931—940.
12. *Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В.* // *Укр. хим. журн.* -1997. -№ 11. -С. 35—38.
13. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир., 1976.
14. *Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. -М.: Наука, 1974.
16. *Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу / Ред. и перевод Ю.Ю. Лурье. -М.: Химия, 1966.
17. *Cotton F.A., Frenz B.A., Stults B.R., Webb Th.R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1976. -98, № 10. -P. 2768—2773.
18. *Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D., Czerwinski K.R.* // *Inorg. Chem.* -2008. -47, № 6. -P.1991—1999.
19. *Shtemenko A.V., Bovykin B.A.* // *Rhenium and rhenium alloys.* -Pensilvania: TMP publ., 1997. -P. 189—197.
20. *Голиченко А.А., Штеменко А.В.* // *Координац. химия.* -2006. -№ 4. -С. 252—260.
21. *Gagliardi L., Roos B.O.* // *Inorg. Chem.* -2003. -42, № 5. -P. 1599—1603.
22. *Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др.* // *Журн. неорган. химии.* -1981. -26, № 3. -С. 634—642.
23. *Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б.* // *Координац. химия.* -1979. -5, № 4. -С. 598—600.
24. *Мельник С.Г., Филінчук Я.Е., Штеменко А.В.* // Там же. -2004. -30, № 11. -С. 835—840.
25. *Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г.* // *Журн. структур. химии.* -1970. -11, № 2. -С. 313—317.
26. *Преч Э., Бюльманн Ф.* Определение строения органических соединений. -М.: Мир, 2006.
27. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений: Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов. -М.: Высш. шк., 1985.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 28.09.2011

А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1 В ВОДНОМ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

Изучены особенности комплексообразования в редокс-системе ванадий (V)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1, сопровождающегося гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения в ближнюю УФ-область электронного спектра. Определены состав, заряд и основные химико-аналитические характеристики образующегося комплексного соединения в водно-этанольном растворе. Изучено влияние различных физических и химических факторов на кинетику реакции. Данная редокс-реакция может быть положена в основу селективных спектрофотометрических методик определения ванадия (V) в сложных по составу объектах.

ВВЕДЕНИЕ. Среди загрязнителей биосферы антропогенного характера наибольшую опасность представляют тяжелые металлы, поскольку они способны накапливаться, длительно хранить свою активность и оказывать негативное влияние на природные экосистемы. Физиологическое действие металлов (Me) на живые организмы связано с их природой, концентрацией, типом соединений, в которых они существуют в объектах окружающей среды и проявляется двойственно: в принципе, являясь токсичными элементами [1], в малых концентрациях они играют важную биологическую роль в жизнедеятельности многих представителей как животного, так и растительного мира, в том числе и человека.

Одним из таких металлов является ванадий, повышенная концентрация которого оказывает достаточно сильное токсическое действие на живые организмы, однако в крови некоторых морских иглокожих его содержание достигает 10 % [2]. В то же время низкое содержание ванадия приводит к снижению хлорофилла в растениях, к различным заболеваниям животных. Как биоэлемент ванадий в организме человека снижает уровень холестерина, нормализует углеводородный обмен [3], регулирует водно-солевой баланс, процессы кроветворения и пр. [4].

Основными источниками поступления ванадия в окружающую среду являются сточные воды различных производств — химических, нефтеперерабатывающих, черной и цветной металлургии и др. Токсичность соединений ванадия обуславливает необходимость кон-

троля иногда очень малого его содержания в объектах различного происхождения.

В настоящее время известно большое количество химических и физико-химических методов определения ванадия [5]. Однако наибольшее распространение получили спектрофотометрические методы (СФМ), что обусловлено простотой и надежностью анализа, использованием относительно недорогих реагентов и оборудования. Большинство СФМ определения ванадия (IV,V) основано на реакциях комплексообразования с органическими реагентами (ОР), из которых наиболее широко известны: 4-(2-пиридилазо)-резорцин [6], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [7], N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, сульфоназо, ксиленоловый оранжевый и др. [5], взаимодействие с которыми характерно и для других металлов.

Значительно больший интерес в аналитической практике вызывают реакции комплексообразования, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) химической системы [8]. Преимуществом таких реакций, с точки зрения их избирательности, является ограниченный круг металлов, способных принимать участие в реакциях комплексообразования, так как зачастую величина ОВП некоторых редокс-пар металлов является недостаточной для начала окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в системе Me—ОР без использования дополнительных активационных факторов — введения вспомогательных редокс-компонентов или подведения внешнего потенциала. К числу подобных реакций можно отнес-

ти взаимодействие ванадия с производными анилина, бензидина, дифениламина, пирогаллола [9, 10]. Однако не все предложенные ОР являются достаточно селективными реагентами и в основном применяются для определения ванадия в водах, нефтепродуктах и некоторых промышленных образцах.

Примером высокоселективных редокс-реакций может служить взаимодействие азореагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин — КАН) с такими металлами, как Cr(VI), Hg(II), Ce(IV), Mn(VII) [11—14], имеющими достаточно высокий ОВП для своих редокс-пар.

В настоящей работе изучены особенности комплексообразования V(V) с КАН, сопровождающееся ОВР в водных и водно-органических растворах, а также основные физико-химические характеристики продукта такого взаимодействия методами спектрофотометрии и потенциометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. Исходные растворы V(V) готовили растворением точных навесок NH_4VO_3 (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной концентрированной HNO_3 (рН 2), точную концентрацию которых устанавливали титриметрически с использованием аскорбиновой кислоты и индикатора вариаминового синего, согласно методике [15]. Исходные растворы КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой, средней интенсивности полосой при $\lambda_{\text{макс}}$ 530 нм [16]. Предварительными экспериментами установлено, что комплексообразование в системе V(V)—КАН сопровождается значительным гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения (530 нм) и появлением новой полосы с максимумом светопоглощения при 365 нм, что, несомненно, является свидетельством нарушения сопряженности π -связей в хромофорной системе реагента за счет ОВР.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы V(V) и КАН с концентрациями в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях V(V):КАН 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 в диапазоне рН 0—8 (ΔpH 1). Действие различных физических и химических факторов на кинети-

ку реакции, а также состав и устойчивость ее продуктов изучали нагреванием реакционных смесей на водяной бане, обработкой микроволновым (МВ) (частота излучения 2450 МГц) и ультразвуковым (УЗ) излучениями (15—45 кГц), введением различных объемов диполярных растворителей (ДР) (до 25 % об. этанола, ацетона, ацетонитрила, диметилсульфоксида). Светопоглощение реакционных смесей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм при толщине поглощающего слоя 1 см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации.

Редокс-метрическое титрование растворов ванадия (V) ($C_{\text{V(V)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $V_{\text{V(V)}} = 3$ мл) проводили в термостатическом режиме ($t = 80 \pm 1$ °C), постепенно добавляя водный раствор КАН ($\Delta V = 1$ мл; $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) с непрерывным фиксированием изменения величины ОВП реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для доказательства наличия V(III) во вновь образованной химической системе вследствие ОВР использовали прием “перехвата” ионов трехвалентного ванадия конкурирующими лигандами (к.л.) щавелевой и винной кислот [17]. Определение заряда КС осуществляли экстракционно-фотометрическим методом [11]; экстрагентом служил бензонитрил (х.ч.), а противоионами для нейтрализации отрицательного заряда КС, в структуру которого входят ионизированные сульфогруппы, выступали катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — цитилпиридиний хлорид (ЦПС), этоний (Эт).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее [11—14] нами показано, что для металлов переменной валентности, способных вступать в ОВР с КАН, важным и необходимым является величина ОВП их редокс-пар. Например, Fe(III) не реагирует с КАН в широком интервале рН, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, вследствие недостаточной величины ОВП его редокс-пары ($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$ В). Установлено [18], что к числу металлов, взаимодействующих с КАН по окислительно-восстановительному механизму, относится ванадий (V), редокс-пара которого имеет значительную величину ОВП ($E^0(\text{VO}^{3+}/\text{V}^{3+}) = 1.26$ В).

Оптимальную величину рН комплексооб-

разования в системе V(V)—КАН установили спектрофотометрическим методом при длине волны $\lambda_{\text{макс}}$ 365 нм, принятой за аналитическую (рис. 1). Из кривой зависимости $A=f(\text{pH})$ следует, что максимальное светопоглощение в системе приходится на pH 0 (4 М H_2SO_4).

Для подтверждения окислительно-восстановительного характера реакции комплексообразования проведено потенциометрическое редокс-титрование водного раствора V(V) водным раствором КАН при $\text{pH}_{\text{опт}}$ 0 (рис. 2). Как видно из кривой, заметный скачок титрования с ярко выраженной точкой эквивалентности при

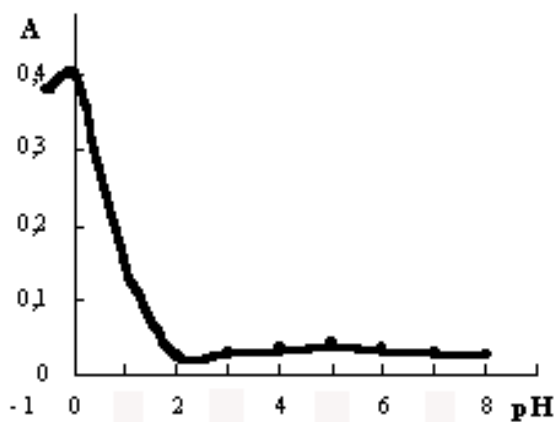


Рис. 1. Связь интенсивности светопоглощения КС с кислотностью среды в редокс-системе V(V)—КАН. $C_{\text{V(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

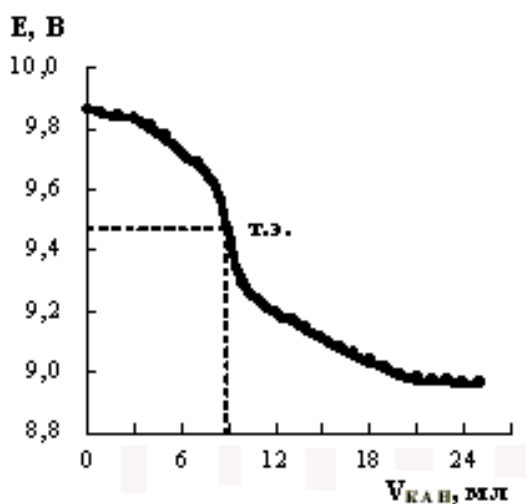


Рис. 2. Кривая редоксметрического титрования раствора V(V) раствором КАН. $C_{\text{V(V)}} = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $V_{\text{V(V)}} = 3$ мл.

соотношении 1:3, а также значительное снижение величины ОВП в химической системе на 0.10 В дает основание утверждать об окислительно-восстановительном механизме комплексообразования в системе V(V)—КАН.

Исследование кинетики данной реакции позволило установить, что для ее завершения при температуре 20 ± 1 °С необходимо не менее 8—9 ч. Причем после ее окончания, о чем свидетельствует постоянство величины светопоглощения, в течение 5 мин начинается помутнение реакционного раствора и формирование хлопьевидной взвеси. Стабилизация водных растворов исследуемой системы осуществлялась поочередным введением в реакционную смесь различных объемов ДР [19]. Из всех использованных растворителей только в случае 25 % об. этанола получен максимальный эффект надежной и долговременной гомогенизации растворов. В дальнейшем все физико-химические исследования целевого КС изучали в водно-этанольных растворах. Причем следует подчеркнуть, что рассмотренные ДР не выступают в роли активаторов данной реакции, а только как гидрофиллизаторы молекул КС, способствующие удерживанию их от агрегации и формирования гетерогенной системы.

С целью активации кинетики ОВР и комплексообразования изучено влияние температуры, МВ- и УЗ-излучений (рис. 3). Установлено, что воздействие последнего малоэффективно вследствие длительности процесса (более 2 ч), что затрудняет его практическое применение в химическом анализе (рис. 3, а). Сравнительный анализ кривых (рис. 3, б, в), указывает на преимущество МВ-излучения по сравнению с нагреванием на кипящей водяной бане (15—20 мин) и позволяет провести реакцию за 5 мин.

Для доказательства состава КС в водно-этанольном растворе реагирующих компонентов использовали классические спектрофотометрические методы, которые оперируют равновесными концентрациями всех трех компонентов, составляющих данную редокс-систему (рис. 4 — насыщение по металлу (а), метод изомолярных серий Остромысленского—Жоба (б) и Бента—Френча (в)). Как видно, точки перегибов на кривых рис. 4, а, б и прямолинейная зависимость на рис. 4, в однозначно свидетельствуют об оптимальном соотношении в системе V(V):КАН=1:3.

Рассчитанный молярный коэффициент све-

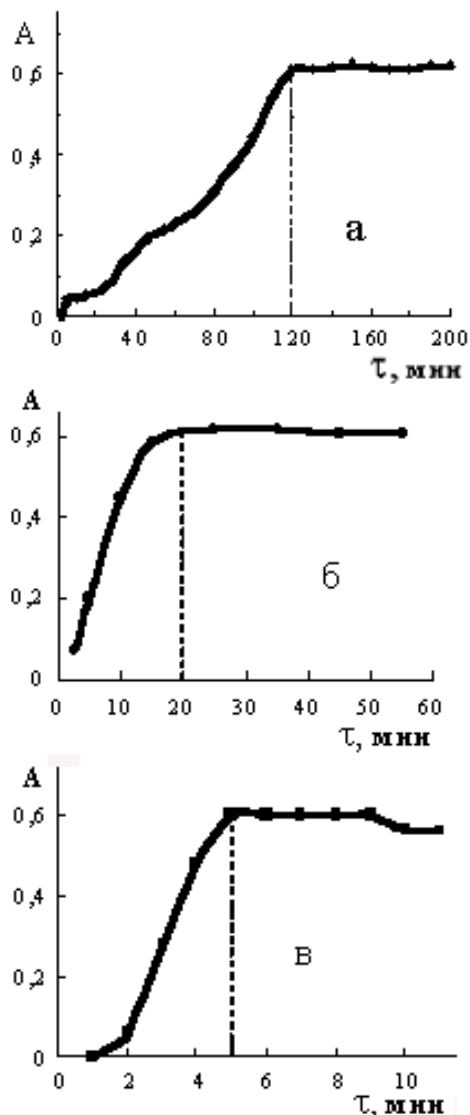


Рис. 3. Действие физических факторов на скорость реакции комплексообразования ванадия (V) с КАН: а – УЗ-излучение; б – нагревание на водяной бане; в – МВ-излучение. $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

топоглощения образующегося КС $\epsilon_{365\text{нм}} = 1.6 \cdot 10^4$ указывает на достаточную чувствительность реакции; константа устойчивости КС порядка 10^9 свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффектом хелатирования в процессе комплексообразования. Дополнительным подтверждением этому являются постоянство интенсивности светопоглощения при $\lambda_{\text{макс}} 365$ нм в течение длительного времени (более недели).

Весомым аргументом в пользу ОВР в сис-

теме V(V)—КАН, в результате которой V(V) восстанавливается до V(III), а КАН окисляется до кармоазона, может служить эксперимент по “перехвату” ионов V(III) в момент начала ОВР. При этом в присутствии дикарбоновых кислот светопоглощение такой реакционной смеси заметно падает, что определенно свидетельствует о том, что ионы трехвалентного ванадия связываются указанными кислотами в бесцветные, хорошо растворимые комплексы, а молекулы кармоазона остаются в растворе несвязанными (рис. 5, а).

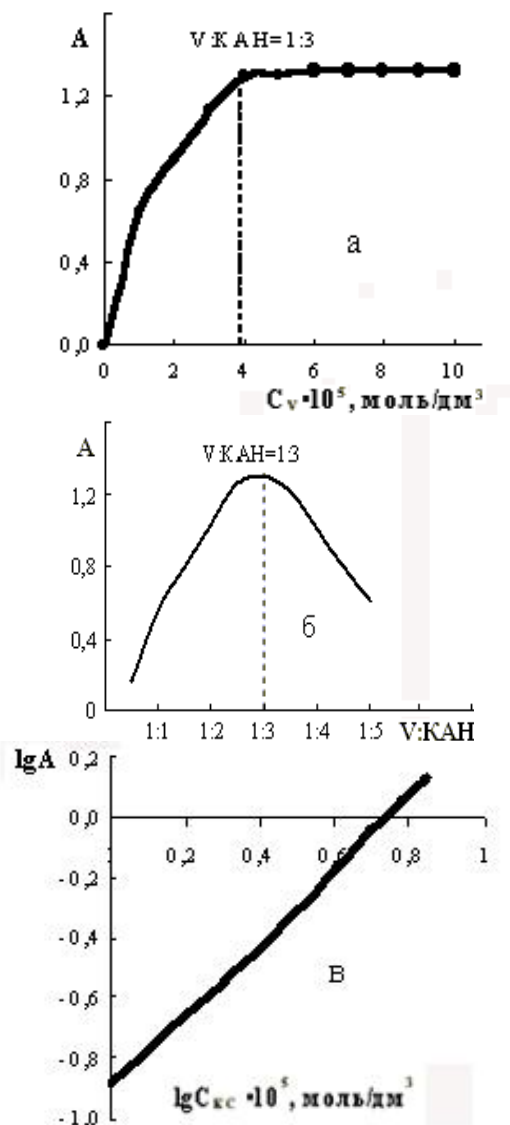


Рис. 4. Компонентный состав продукта взаимодействия в системе V(V)—КАН. $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

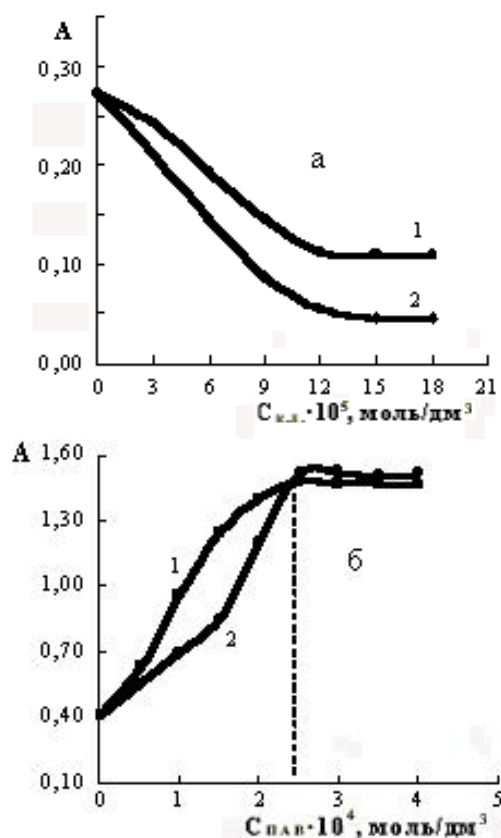


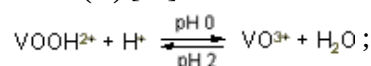
Рис. 5. Зависимость интенсивности светопоглощения: а — водно-этанольного раствора редокс-системы V(V)—КАН от количества конкурирующих лигандов (1 — щавелевая кислота, 2 — винная кислота; $C_{V(V)} = C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³); б — экстракта КС в виде ионной пары КС—ПАВ от концентрации ПАВ (1 — Эт, 2 — ЦПСИ; $C_{КС} = 0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Принимая во внимание состав Ме:КАН = 1:3, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров возможной локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно утверждать, что вокруг одного атома V(III) координируются три молекулы лиганда бидентатного характера с внешнесферными ионизированными сульфогруппами, что в целом и обуславливает отрицательный заряд КС, равный 6⁻, величина которого соответствует их количеству. Учитывая исходную концентрацию КС $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, можно говорить о моменте полной нейтрализации шестизарядного анионного комплекса ($C_{ПАВ} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования, которые однозначно указывают на заряд

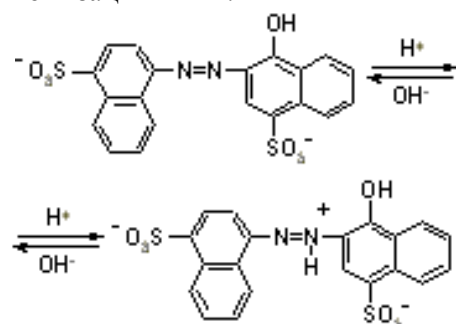
КС — 6⁻, независимо от величины положительного заряда и структурных особенностей ПАВ (рис. 5, б).

На основе полученных результатов все протекающие процессы в данной редокс-системе можно описать в виде следующей схемы:

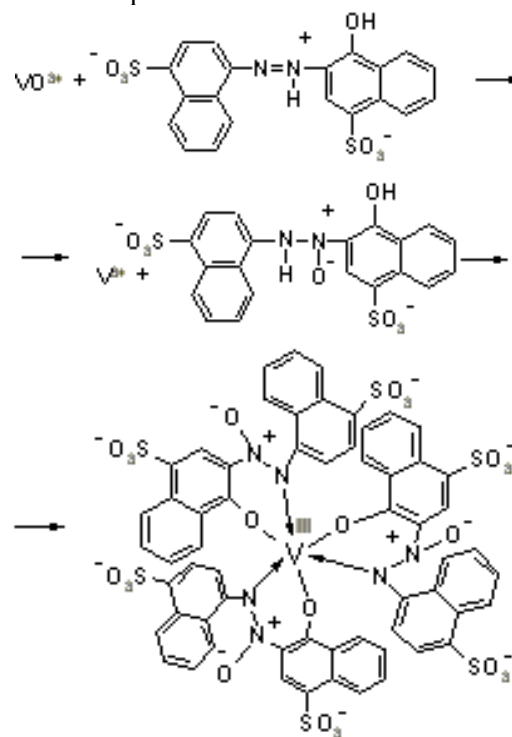
1 — протолиз V(V) [20]:



2 — ионизация КАН:



3 — взаимное окисление-восстановление и комплексообразование:



Таким образом, изучены особенности комплексообразования в редокс-системе ванадий (V)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1,

которое сопровождается ОВР и, как следствие, гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения при 530 нм до 365 нм. Определены состав, заряд и основные химико-аналитические характеристики продукта взаимодействия в водно-этанольном растворе. Изучено влияние различных физических и химических факторов на кинетику данной редокс-реакции. Показано преимущество действия МВ-излучения на реакционную смесь по сравнению с нагреванием на кипящей водяной бане и УЗ-излучением. Установлено, что из числа рассмотренных ДР этанол выступает не в роли активатора реакции, а как стабилизатор химической системы в целом и, в частности, устойчивости комплексного соединения в растворе. Данная редокс-реакция может быть положена в основу при разработке селективных спектрофотометрических методик определения ванадия (V) с использованием в качестве редокс-реагента кармоазина в сложных по составу объектах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості комплексоутворення в редокс-системі ванадій (V)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1, що супроводжується гіпсохромним зсувом основної смуги поглинання у ближню УФ-область електронного спектра. Визначено склад, заряд і основні хіміко-аналітичні характеристики утвореної комплексної сполуки у водно-етанольному розчині. Вивчено вплив різних фізичних і хімічних чинників на кінетику реакції. Дана редокс-реакція може бути покладена в основу селективних спектрофотометричних методик визначення ванадію (V) у складних об'єктах.

SUMMARY. Peculiarities of complex-formation in redox system vanadium (V)—4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalin-1'-azo)-naphthol-1, accompanied by a hypsochromic shift of the main absorption band in the near UV-region of the electronic spectrum are studied. The composition, charge and basic chemical-analytical characteristics of the resulting complex compound in a water-ethanol solution. The influence of various physical and chemical factors on the reaction kinetics are studied. This redox reaction can be the basis for selective spectrophotomet-

ric methods for determination of vanadium (V) in the complex composition of objects.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К. // Сорос. образоват. журн. -1998. -№ 5. -С. 23—29.
2. Шапошникова И.А., Болгова И.В. Таблица Менделеева в живых организмах. -М.: БИНОМ, 2010.
3. Голубев М.А., Городецкий В.К., Аниськина А.П. и др. // Вопросы мед. химии. -2000. -46, № 4. -С. 67—71.
4. Скальный А.В., Рудаков И.Л. Биоэлементы в медицине. -М.: Мир, 2004.
5. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука, 1981.
6. Taylor M.J.C., Marshall G.D., Williams S.J.S., J.F. van Staden. // Analyt. Chim. Acta. -1996. -329, № 3. -С. 275—284.
7. Ташенов А.К., Досмагамбетова С.С., Шегебаева Г.Ш., Карибаева А.К. // Вестн. Казан. национ. ун-та. -2003. -№ 4. -С. 56—58.
8. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // Вестн. Одесск. национ. ун-та. -2009. -14, вып. 11—12. -С. 23—47.
9. Алиева Р.А., Аббасзаде Г.Г., Чырагов Ф.М. // Химия и хим. технология. -2003. -46, № 3. -С. 87—90.
10. Kumar Suresh K., Suvardhan K., Krishnaiah L. et al. // Talanta. -2007. -71, № 2. -С. 588—595.
11. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербаткова Т.М. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 7. -С. 7—12.
12. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Вісн. Харків. ун-ту. -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 136—141.
13. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 12. -С. 106—110.
14. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2010. -5, № 3. -С. 172—178.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
16. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2009. -4, № 1. -С. 11—17.
17. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
18. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // XXV Международ. Чугаевская конф. по координац. химии, 2011. -Суздаль: Иваново. -С. 290.
19. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.

В.Ф.Зінченко, С.О.Тарасенко, Є.В.Тімухін, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога**ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, ДОПОВАНОЇ Eu^{2+} ТА Eu^{3+} , НА ЇЇ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ***

Досліджено вплив взаємодії на характер люмінесценції системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. Вихідні складні сполуки виявляють слабку люмінесценцію у діапазоні 425—440 нм, що пов'язано з наявністю екситонних рівнів. Натомість для зразків системи, допованих Eu^{2+} та Eu^{3+} , у тому ж блакитному діапазоні спектру є характерною високоінтенсивна люмінесценція завдяки $5d \rightarrow 4f$ -електронним переходам у Eu^{2+} . Слабка ж люмінесценція в червоному діапазоні спектру (570—620 нм) завдячує своїй появі $4f \rightarrow 4f$ -електронним переходам у Eu^{3+} . Обговорено з позицій кислотності — основності вплив складу системи на стабілізацію валентних станів Eu^{2+} та Eu^{3+} .

ВСТУП. Фториди металів є основою важливої групи матеріалів для оптики ультрафіолетового та середнього ІЧ-діапазонів спектру, в тому числі для нанесення тонкоплівкових покриттів з низьким показником заломлення [1]. Індивідуальні фториди мають серйозні недоліки, пов'язані з достатньо високою гігроскопічністю (подекуди — й розчинністю) і, як наслідок, схильністю до гідролізу з утворенням оксигенвмісних домішок. Метод люмінесценції виявився досить ефективним для встановлення структурних особливостей складних фторидів залежно від способу синтезу. Складні фториди барію—магнію, доповані європієм, запропоновано до застосування як основи люмінофорів для ламп та рентгенівських екранів ще наприкінці 70-х років минулого сторіччя [2]. Детально механізм люмінесценції Eu^{2+} у бінарних (MgF_2) та складних фторидах було досліджено у дещо пізніших роботах [3—6]. Стосовно фазового складу та характеру взаємодії в літературі наводяться досить суперечливі відомості [7—9], хоча щодо існування сполуки BaMgF_4 сумнівів практично немає.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використано BaF_2 та MgF_2 високої чистоти виробництва СНВП „Нові матеріали і технології” (Одеса). За вмістом домішок важких металів вказані реактиви відповідали кваліфікації ос.ч. Вміст оксигенвмісних домішок у формі оксидів, гідроксидів, оксофторидів, карбонатів не нормувався. Зразки системи BaF_2 —

MgF_2 , що відповідали складам Ba_2MgF_6 , BaMgF_4 , $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ та BaMg_2F_6 , одержували твердофазним синтезом при температурі 800 °С в атмосфері гелію із застосуванням посудин з кварцевого скла. Допування зразків складних фторидів барію—магнію проводили, уводячи до них EuF_2 (1 та в деяких випадках 2 % мас.) і EuF_3 (1 % мас.). Фториди європію синтезували за методиками, детально описаними в роботі [10].

Синтезовані фториди ідентифікували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри пропускання в області 4000—400 cm^{-1} записували на спектрометрі Shimadzu FT IR 8400S з Фур'є-перетворенням. Для запису спектра зразки подрібнювали, змішували та запресовували з попередньо прожареним КВг кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні 1:20.

Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою дифракційного спектрометра СДЛ-1 з фотопомножувачем ФЭУ-79 в області 390—670 нм. Люмінесценцію збуджували ртутною лампою ДРШ-250, виокремлюючи УФ-випромінювання світлофільтром УФС-2. Необхідну лінію ($\lambda_{36} = 365$ нм) зі спектру випромінювання цього джерела виокремлювали за допомогою світлофільтра УФС-2, приймачем слугував фотопомножувач ФЭУ-39А. Спектри люмінесценції Eu^{2+} (у діапазоні 390—520 нм) та Eu^{3+} (570—670 нм) вимірювали зі щільностями діафрагми 0.01—0.02 та 0.1—0.2 відповідно, причому значення останніх підбирали експериментальним шляхом.

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України, для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (G/P/F32/051).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Складні фториди системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ самі по собі виявляють вельми слабку люмінесценцію у блакитному діапазоні спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 425\text{—}440\text{ нм}$), хоча індивідуальні фториди (BaF_2 , MgF_2) майже не люмінесціюють. Можливо, це є відображенням наявності дефектів за киснем (екситонів) у кристалічній ґратці, які виникають через видалення кристалізаційної води. Слід зазначити, що мінімальною інтенсивністю володіють зразки складу BaMgF_4 (таблиця). Вихідні фториди Європію — EuF_2 та EuF_3 — виявляють характерну люмінесценцію у блакитній (дуже слабка) та червоній областях спектру, що обумовлена $5d \rightarrow 4f$ - та $4f \rightarrow 4f$ -переходами у йонах Eu^{2+} та Eu^{3+} відповідно.

Допування складних фторидів барію—магнію йонами Eu^{2+} та Eu^{3+} приводить до суттєвої зміни оптичних властивостей, особливо люмінесценції. Характер ІЧ-спектрів поглинання допо-

Положення та інтенсивність люмінесценції в максимумах смуг для зразків системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, допованих Eu^{2+} та Eu^{3+}

Зразок	Eu^{2+}		Eu^{3+}	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	I , відн. од.	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	I , відн. од.
Ba_2MgF_6	430–431	119	—	—
BaMgF_4	436–440	43	—	—
$\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$	425–430	152	—	—
BaMg_2F_6	425–427	252	—	—
EuF_2	428	26	—	—
$\text{Ba}_2\text{MgF}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (1 % мас.)	426–428	5200	590 613	13 3
$\text{Ba}_2\text{MgF}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (2 % мас.)	426–428	3640	590 612	25 6
$\text{Ba}_2\text{MgF}_6 : \text{Eu}^{3+}$ (1 % мас.)	428	3900	590 610	24 4
$\text{BaMgF}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (1 % мас.)	426–430	18200	610	3
$\text{BaMgF}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (2 % мас.)	425	9100	590	4
$\text{BaMgF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (1 % мас.)	428	9880	585	14
$\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10} : \text{Eu}^{2+}$ (1 % мас.)	428	16510	610	11
$\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10} : \text{Eu}^{3+}$ (1 % мас.)	424–428	10400	610	1
$\text{BaMg}_2\text{F}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (1 % мас.)	425	7670	610	1
$\text{BaMg}_2\text{F}_6 : \text{Eu}^{3+}$ (1 % мас.)	425	7540	610	3

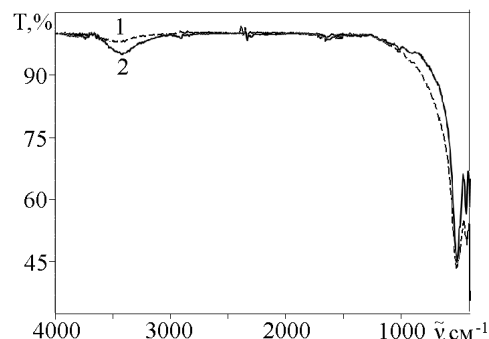


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання BaMgF_4 : 1 — вихідна сполука; 2 — $\text{BaMgF}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (1 % мас.).

ваних зразків свідчить про суттєве зростання в них вмісту кристалізаційної води: інтенсивність смуги валентних коливань H—O—H (в області $3200\text{—}3700\text{ см}^{-1}$) у випадку $\text{BaMgF}_4 : \text{Eu}^{2+}$ зростає майже у 3 рази порівняно з вихідним зразком. Натомість інтенсивність смуги власних коливань

ґратки Mg—F помітно зменшується, а також дещо змінюється характер піків (рис. 1). Останнє, можливо, пов'язано з певним внеском зв'язків Eu—F , звідки можна зробити висновок про вплив допуючих йонів на структуру фторидів.

Усі леговані йонами Eu^{2+} та Eu^{3+} зразки виявляють інтенсивну люмінесценцію в області $425\text{—}430\text{ нм}$, зумовлену $5d \rightarrow 4f$ -електронними переходами (Eu^{2+}), а також слабку люмінесценцію завдяки $4f \rightarrow 4f$ -переходам (Eu^{3+}). Зростання вмісту Eu^{2+} з 1 до 2 % мас. призводить до помітного (майже у два рази) зменшення інтенсивності люмінесценції (таблиця), обумовленого, скоріш за все, концентраційним гасінням аналогічно тому, як повідомляється у роботі [6]. Найвищого рівня люмінесценцію Eu^{2+} виявлено у зразку складу BaMgF_4 ; при збільшенні вмісту BaF_2 і MgF_2 у складних фторидах блакитна люмінесценція помітно послаблюється (рис. 2, а).

Що стосується люмінесценції йонів Eu^{3+} у червоній області (смуги переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ з максимумом при $585\text{—}590\text{ нм}$ та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ з максимумом при $610\text{—}612\text{ нм}$), вона проявляє

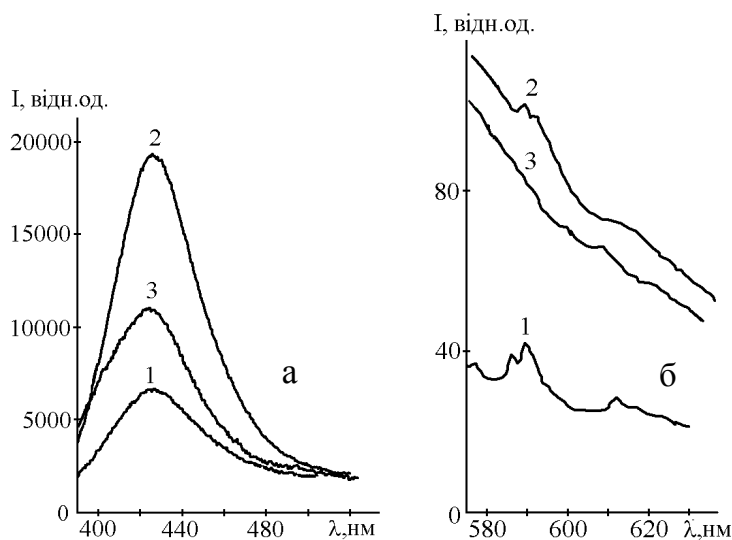
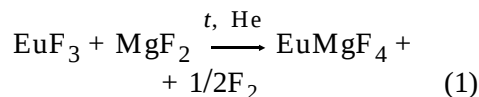


Рис. 2. Спектри люмінесценції зразків системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, допованих EuF_2 (1 % мас.) у діапазонах випромінювання Eu^{2+} (а), щільності 0.01—0.02 та Eu^{3+} (б), щільності 0.1—0.2: 1 — $\text{Ba}_2\text{MgF}_6\text{:Eu}^{2+}$; 2 — $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$; 3 — $\text{BaMg}_2\text{F}_6\text{:Eu}^{2+}$.

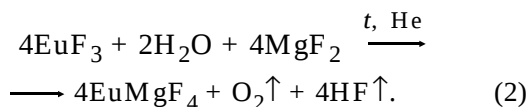
певну залежність як від типу та вмісту допуючої домішки, так і від складу фторидної матриці. Як і слід було очікувати, введення йонів Eu^{3+} приводить до більш інтенсивної люмінесценції у червоній області та слабшої люмінесценції у блакитній області, ніж введення йонів Eu^{2+} тієї ж концентрації (1 % мас.). Цікавим є той факт, що ефект від введення 1 % мас. Eu^{3+} є приблизно таким же, як й завдяки допуванню 2 % мас. Eu^{2+} . Найбільш інтенсивною червона люмінесценція виявляється у фториді складу Ba_2MgF_6 ; при подальшому ж зростанні вмісту MgF_2 у складному фториді її інтенсивність падає до майже нульових значень (на достатньо високому тлі від люмінесценції Eu^{2+}). При цьому відбувається певний перерозподіл між інтенсивностями смуг при 585—590 та 610—612 нм. Так, для зразка складу Ba_2MgF_6 перша смуга є значно інтенсивнішою за другу, що є характерним для кристалічних ґраток. При переході до зразків з більшим вмістом MgF_2 інтенсивність першої смуги помітно падає і, нарешті, стає слабшою, ніж інтенсивність другої (рис. 2, б).

Звичайно, виникають питання щодо природи люмінесценції у тому чи іншому діапазоні спектру при допуванні певним йоном (Eu^{2+} або Eu^{3+}). Дійсно, якщо висвічування Eu^{2+} у блакитному або Eu^{3+} у червоному діапазоні спектру є

цілком передбачуваним, то зворотна картина, безумовно, потребує пояснень. Як є загальновідомо, валентний стан європію у сполуках є досить лабільним і, залежно від зовнішніх чинників (склад атмосфери, наявність в ній окиснювачів або відновників) та складу й структури матриці, може набувати значень Eu^{2+} або Eu^{3+} . Так, стабілізації стану Eu^{2+} сприяє термообробка у вакуумі або відновній чи інертній атмосфері, а також наявність кислотної матриці (у даному випадку — йонів Mg^{2+}). За цих умов має відбуватися часткове відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} за схемами:



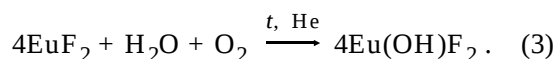
або за наявності сорбованої води:



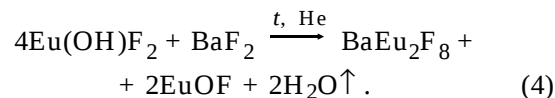
Зазначені процеси у даному випадку, скоріш за все, найуспішніше відбуваються у складному фториді BaMg_2F_6 . Спостережуваний насправді зсув максимальної інтенсивності блакитної люмінесценції у бік іншої сполуки, а саме, $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$, ймовірно, пов'язаний зі впливом структурного фактору.

Натомість стабілізації валентного стану Eu^{3+} має сприяти більш лужне середовище у сполуці Ba_2MgF_6 , що дійсно має місце, принаймні з точки зору інтенсивності червоної люмінесценції.

Звичайно, обробка на відкритому повітрі має дестабілізувати валентний стан Eu^{2+} через реакцію:



Цьому має сприяти достатньо лужна матриця у разі сполуки Ba_2MgF_6 завдяки взаємодії за схемою:



Отже, взаємодія у системі $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ з утворенням складних сполук суттєво впливає на характер люмінесценції домішок Eu^{2+} та Eu^{3+} .

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние взаимодействия на характер люминесценции системы $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. Исходные сложные соединения обнаруживают слабую люминесценцию в диапазоне 425—440 нм, связанную с наличием экситонных уровней. Вместе с тем для образцов этой системы, допированной Eu^{2+} и Eu^{3+} , характерна в том же голубом диапазоне спектра высокоинтенсивная люминесценция, обусловленная $5d \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{2+} . Слабая люминесценция в красном диапазоне спектра (570—620 нм) связана с $4f \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{3+} . Обсуждено с позиций кислотности — основности влияние состава системы на стабилизацию валентных состояний Eu^{2+} и Eu^{3+} .

SUMMARY. Influence of interaction on luminescence character of system $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ is studied. Initial complex compounds reveal a weak luminescence in a range of 425—440 nm, connected with presence of exciton levels. At the same time the samples of system, doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} in the same blue range of a spectrum are characterised by a high-intensity luminescence owing to $5d \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{2+} . A weak luminescence in a red range of a spectrum (570—620 nm) is caused by the occurrence of $4f \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{3+} . Influence of structure of system from posi-

tions of acidity — basicity on stabilization of valence states Eu^{2+} and Eu^{3+} is discussed.

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. Pat. 4,112,328 U.S. Int.Cl. CO9K 11/46. -Publ. 05.09.1978.
3. Banks E., Nakajima S., Shone M. // J. Electrochem. Soc. -1980. -127, № 10. -P. 2234—2239.
4. Lizzo S., Velders A.H., Meijerink A. et al. // J. Lumines. -1996. -65. -P. 303—311.
5. Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H. // Mater. Res. Bull. -2004. -39. -P. 343—355.
6. Ying-Liang Liu, Chun-Shan Shi // Ibid. -2000. -35. -P. 689—694.
7. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
8. Shimamura K., Encarnacion G. Villora, Muramatsu K., Ichinose N. // J. Crystal Growth. -2005. -275. -P. 128—134.
9. Gingl F. // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -623. -P. 705—709.
10. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефреюшина Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 27.10.2011

УДК 541.16:539.213

Г.С.Гулько, Д.П.Савицкий, Ю.Н.Большух, Г.П.Приходько

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК *

Изучены реологические свойства и процессы структурообразования в дисперсных системах на основе толуольного раствора полистирола и многослойных углеродных нанотрубок — исходных и модифицированных HCl , NH_4OH , $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$. Установлено влияние природы граничных слоев нанотрубок на их распределение в дисперсионной среде. Выявлена аномалия вязкости в дисперсиях полистирола, наполненного нанотрубками, модифицированными винилтриэтоксисиланом.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителей полимеров направлено на получение ма-

териалов с полезными механическими, тепловыми, электрическими и другими свойствами [1–3]. Однако синтез композиционных материалов, на-

* Работа выполнена при частичном финансировании от FP7 Marie Curie Actions People Project “Hybrid nanocomposites and their applications – Compositum”, Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние взаимодействия на характер люминесценции системы $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. Исходные сложные соединения обнаруживают слабую люминесценцию в диапазоне 425—440 нм, связанную с наличием экситонных уровней. Вместе с тем для образцов этой системы, допированной Eu^{2+} и Eu^{3+} , характерна в том же голубом диапазоне спектра высокоинтенсивная люминесценция, обусловленная $5d \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{2+} . Слабая люминесценция в красном диапазоне спектра (570—620 нм) связана с $4f \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{3+} . Обсуждено с позиций кислотности — основности влияние состава системы на стабилизацию валентных состояний Eu^{2+} и Eu^{3+} .

SUMMARY. Influence of interaction on luminescence character of system $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ is studied. Initial complex compounds reveal a weak luminescence in a range of 425—440 nm, connected with presence of exciton levels. At the same time the samples of system, doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} in the same blue range of a spectrum are characterised by a high-intensity luminescence owing to $5d \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{2+} . A weak luminescence in a red range of a spectrum (570—620 nm) is caused by the occurrence of $4f \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{3+} . Influence of structure of system from posi-

tions of acidity — basicity on stabilization of valence states Eu^{2+} and Eu^{3+} is discussed.

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. Pat. 4,112,328 U.S. Int.Cl. CO9K 11/46. -Publ. 05.09.1978.
3. Banks E., Nakajima S., Shone M. // J. Electrochem. Soc. -1980. -127, № 10. -P. 2234—2239.
4. Lizzo S., Velders A.H., Meijerink A. et al. // J. Lumines. -1996. -65. -P. 303—311.
5. Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H. // Mater. Res. Bull. -2004. -39. -P. 343—355.
6. Ying-Liang Liu, Chun-Shan Shi // Ibid. -2000. -35. -P. 689—694.
7. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
8. Shimamura K., Encarnacion G. Villora, Muramatsu K., Ichinose N. // J. Crystal Growth. -2005. -275. -P. 128—134.
9. Gingl F. // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -623. -P. 705—709.
10. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефреюшина Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 27.10.2011

УДК 541.16:539.213

Г.С.Гуныко, Д.П.Савицкий, Ю.Н.Большух, Г.П.Приходько

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК *

Изучены реологические свойства и процессы структурообразования в дисперсных системах на основе толуольного раствора полистирола и многослойных углеродных нанотрубок — исходных и модифицированных HCl , NH_4OH , $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$. Установлено влияние природы граничных слоев нанотрубок на их распределение в дисперсионной среде. Выявлена аномалия вязкости в дисперсиях полистирола, наполненного нанотрубками, модифицированными винилтриэтоксисиланом.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителей полимеров направлено на получение ма-

териалов с полезными механическими, тепловыми, электрическими и другими свойствами [1–3]. Однако синтез композиционных материалов, на-

* Работа выполнена при частичном финансировании от FP7 Marie Curie Actions People Project “Hybrid nanocomposites and their applications – Compositum”, Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790.

полненных УНТ, усложняется склонностью к агрегированию и неоднородностью пространственного распределения УНТ в структурном каркасе полимера. Такое поведение напрямую связано с процессами структурообразования и контактными взаимодействиями, которые возникают в результате распределения УНТ в полимерной матрице. Естественно, что природа взаимодействий зависит от физико-химических свойств как наполнителя, так и дисперсионной среды. Кроме того, значительную роль в процессах образования структуры композита играют геометрическая форма и размеры УНТ.

Цель работы — изучение процессов структурообразования в системе толуольный раствор полистирола—УНТ методом ротационной вискозиметрии, который позволяет в широких интервалах регулировать скорость деформации. Выбор полистирола в качестве полимерной матрицы обусловлен значительным объемом накопленной информации о структуре и свойствах материалов на его основе. Помимо этого, существенным недостатком жесткого стеклообразного полимера является хрупкость полистирола, что несколько ограничивает области его применения. Одним из возможных способов преодоления этого недостатка считается введение наполнителей в полимер [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Структурообразующие свойства нанотрубок изучали в толуольных растворах изотактического полистирола (ПС, Fluka) с молекулярной массой 115 тыс. Используемые в исследовании многослойные углеродные нанотрубки (УНТ_{исход}) были получены методом пиролиза пропилена на железосодержащем катализаторе и очищены смесью HCl и HF [5]. Окисление нанотрубок проводили в 50 %-м растворе перекиси водорода при 80 °С в течение 47 ч. Полученную массу окисленных нанотрубок (УНТ_{окисл}) фильтровали под вакуумом и высушивали при температуре 150 °С [6]. Для функционализации поверхности УНТ исходные и окисленные образцы обрабатывали кислотой (HCl), основанием (NH₄OH), а также винилтриэтоксисиланом ((C₂H₅O)₃SiCH=CH₂).

Морфологию УНТ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-5500LV, Япония) и низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной по-

верхности (Quatachrome Nova, США). Удельную поверхность (*S*), удельный объем пор (*V*_{пор}) и эффективный диаметр пор (*d*_{пор}) (табл. 1) рассчитывали методами БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и БДХ (Баррета–Джойнера–Халенды).

Т а б л и ц а 1

Структурные характеристики углеродных нанотрубок по результатам низкотемпературной адсорбции азота

Образец	<i>S</i> , м ² /г		<i>V</i> _{пор} , см ³ /г		<i>d</i> _{пор} , Å	
	БЭТ	БДХ	БЭТ	БДХ	БЭТ	БДХ
УНТ _{исход}	180	148	0.55	0.51	122	94
УНТ _{окисл}	228	242	2.13	2.03	374	294

Поверхностные функциональные группы УНТ определяли методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре (Nicolet NEXUS FTIR, США) в области частот 400—4000 см⁻¹. Основные реологические параметры композиционных дисперсных систем — эффективную вязкость η (Па·с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе Rheotest-2, с помощью измерительной системы S/S₂ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига (*D_r*=1.0—437.4 с⁻¹). Содержание углеродных нанотрубок в дисперсии составляло 0.1 % от массы полимера, концентрация раствора полимера — 0.3 г/мл. Для равномерного распределения наполнителя в толуольном растворе полистирола применяли ультразвуковую обработку на диспергаторе (UD-11, Techpan, Польша), время обработки — 30 мин при частоте 22 кГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходный образец УНТ представляет переплетенные между собой разветвленные нанотрубки (рис. 1). После окисления длина нанотрубок значительно уменьшается. В образце наблюдаются отдельные, неагломерированные нанотрубки. При дроблении также отмечается увеличение удельной поверхности УНТ_{окисл} и диаметра пор (табл. 1).

В спектре УНТ_{исход} (рис. 2, спектр 1) присутствуют полосы 2858 и 2927 см⁻¹, которые отвечают симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи С–Н в СН₂-группах. Полоса при 3255 см⁻¹ относится к колебаниям гидроксильных групп. Полоса поглощения при 1465

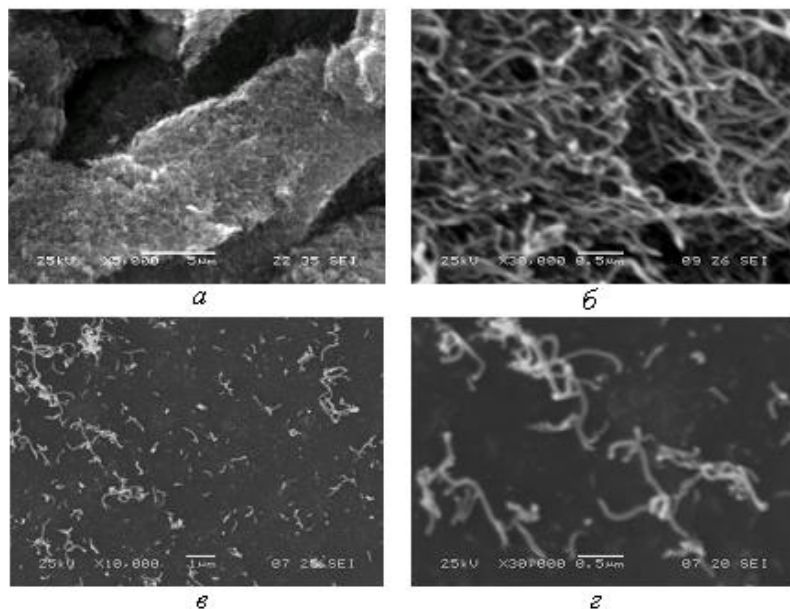


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии исходных (а,б) и окисленных (в,г) углеродных нанотрубок. Увеличение: а — $\times 500$; б — $\times 30000$; в — $\times 10000$; г — $\times 30000$.

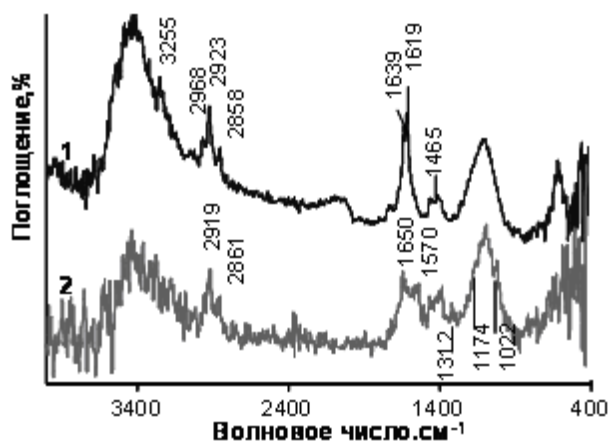


Рис. 2. ИК-спектры исходных (1) и окисленных (2) углеродных нанотрубок.

cm^{-1} подтверждает наличие $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ -групп. Плечо при 1270 cm^{-1} и широкая полоса поглощения при 1122 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ в группах $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Полосы поглощения при 1630 и 1619 cm^{-1} принадлежат валентным колебаниям в $\text{C}=\text{C}$ -связях. Окисление нанотрубок пероксидом водорода может происходить двумя путями: через взаимодействие пероксидного радикала с существующими дефектами и одновременным влиянием на $\text{C}=\text{C}$ -связь по меха-

низму электрофильного присоединения [7]. Нужно учитывать также наличие в образцах нанотрубок кислородсодержащих групп, которые образовались в процессе очищения. Присутствие этих групп может влиять на механизм взаимодействия нанотрубок с пероксидным радикалом. Согласно литературным данным, окисление нанотрубок пероксидом водорода ведет к образованию, большей частью, гидроксильных (фенольных) и карбоксильных групп из-за слабой окислительной способности H_2O_2 [7]. При этом в зависимости от условий окисления происходит замена гидроксильных и карбонильных групп на карбоксильные и, наоборот, когда карбоксильные группы окисляются к CO_2 и H_2O с разрушением портов (или внешних слоев) нанотрубок [9]. ИК-спектр УНТ_{окисл} приведен на рис. 2 (спектр

2). По сравнению со спектром УНТ_{исход} в спектре УНТ после окисления увеличивается интенсивность полос поглощения при 2969 , 2927 и 2858 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи в CH_2 -группах. Появляются также полосы поглощения при 1720 и 1650 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям в связи $\text{C}=\text{O}$ эфирных (карбоксильных) и хинонных группах соответственно. О наличии в образцах карбоксильных групп указывает узкая полоса поглощения колебаний $\text{C}-\text{O}$ -связи при 1322 cm^{-1} [10]. Полоса при 1570 cm^{-1} может быть отнесена к $\text{C}=\text{C}$ асимметрическим валентным колебаниям в графеновых структурах, активированных прививкой OH -групп [11, 12]. Полосы колебаний при 1174 и 1095 cm^{-1} относятся к $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связям в гидроксильных и лактонных группах, а полоса при 1022 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи в фенольных группах [13]. Это свидетельствует о том, что после окисления граничные слои нанотрубок содержат преимущественно фенольные и лактонные группы.

В результате изучения процессов структурообразования композиционных дисперсных систем на основе исходных и окисленных УНТ установлен ряд особенностей в их реологическом поведении. Все композиты, наполненные

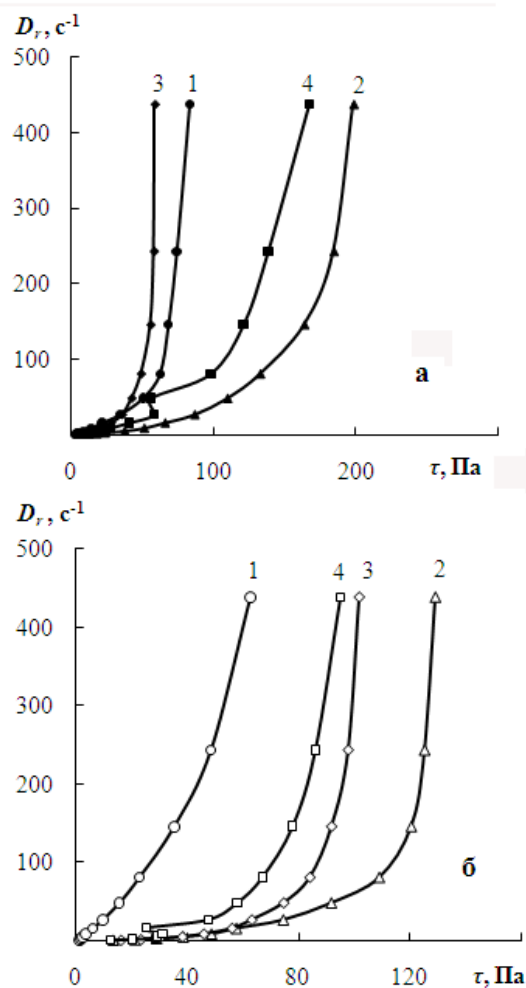


Рис. 3. Реологические кривые течения толуольных растворов полистирола, наполненного исходными (а) и окисленными (б) углеродными нанотрубками: 1 — УНТ_{исход} (а) и УНТ_{окисл} (б); 2 — УНТНCl; 3 — УНТNH₄OH; 4 — УНТ(C₂H₅O)₃SiCH=CH₂.

как исходными, так и окисленными УНТ, за исключением модифицированных винилтриэтоксисиланом, характеризуются вязкопластичной моделью течения (рис. 3). Зависимость напряжения от скорости сдвига отклоняется от ньютоновской, а кривые течения имеют вид плавно вогнутых линий. Форма кривых течения композитов на основе УНТ_{исход} указывает на то, что наименьшей прочностью структуры обладает система ПС—УНТ_{исход} NH₄OH (рис. 3, а, кривая 3). Угол наклона полученной для этой дисперсии кривой к оси сдвигового напряжения является наибольшим. У композитов, наполнен-

ных УНТ_{окисл}, наименьшая прочность наблюдается в системе ПС—УНТ_{окисл} (рис. 3, б, кривая 1). Наиболее прочная структура образуется в дисперсиях с УНТ_{исход} НCl (рис. 3, а, кривая 2) и УН_{окисл} НCl (рис. 3, б, кривая 1). Угол наклона этих кривых к оси сдвигового напряжения — наименьший.

Согласно полученным данным (табл. 2) установлено, что композиционные дисперсные системы, наполненные УНТ_{окисл}, за исключением УНТ_{окисл} NH₄OH и УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, обладают меньшими значениями динамического предела текучести (τ_{k2}), а также условной границы практически неразрушенной структуры (τ_r'), чем дисперсии на основе УНТ_{исход}.

Композиты, наполненные УНТ_{окисл} НCl отличаются от УНТ_{исход} НCl высокими значениями статического предела текучести (τ_{k1}) и максимальной вязкости ($\eta_{\max}$), но при этом обладают низкими значениями (τ_{k2} , эффективной вязкости ($\eta_{\text{эф}}$) (ламинарный режим течения) и минимальной вязкости ($\eta_{\min}$) при максимальной скорости сдвига.

Исходя из реологических характеристик исследованных образцов, можно сделать вывод, что введение углеродных нанотрубок в полистирол без дополнительной обработки (функционализации) приводит к образованию прочных дисперсных систем с повышенной вязкостью. Агрегация может быть связана не только с анизодиаметричной формой нанонаполнителя, но и с отсутствием активных центров на его поверхности, которые сопутствуют увеличению площади контакта ПС—УНТ, а следовательно, хорошему распределению УНТ в полимерной матрице. В подтверждение сказанному следует отметить, что дисперсии, полученные на основе УНТ_{окисл}, имеют более низкие значения вязкости как в области неразрушенной ($\eta_{\min}=0.14$ Па·с), так и разрушенной структуры ($\eta_{\max}=1.19$ Па·с), в отличие от УНТ_{исход} ($\eta_{\min}=0.19$, $\eta_{\max}=2.38$ Па·с), что согласуется с исследованиями многих авторов [14—19].

Полистирольные дисперсии с УНТ_{исход} (рис. 3, а, кривая 4) и УНТ_{окисл} (рис. 3, б, кривая 4), модифицированными (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, проявляют эффект аномалии вязкости в области низких скоростей сдвига. Для систем ПС—УНТ_{исход} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ этот участок наблюдается в диапазоне $D_r=27\text{—}48.6$ с⁻¹, при этом вязкость

Т а б л и ц а 2

Реологические характеристики дисперсий исходных и модифицированных углеродных нанотрубок в толуольном растворе полистирола

Образец	Вязкость, Па·с			Напряжение сдвига, Па		
	$\eta_{эф}, D_r=9 \text{ с}^{-1}$	$\eta_{min}, D_r=437.4 \text{ с}^{-1}$	$\eta_{max}, D_r=1 \text{ с}^{-1}$	τ_{k1}	τ_{k2}	τ_r
УНТ _{исход}	1.53	0.19	2.38	2.38	62	42
УНТ _{исход} HCl	5.64	0.45	11.94	11.94	168	63
УНТ _{исход} NH ₄ OH	2.59	0.13	8.36	8.36	58	24
УНТ _{исход} (C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂	2.98	0.38	4.78	—	—	—
УНТ _{окисл}	0.39	0.14	1.19	1.19	33	16
УНТ _{окисл} HCl	5.44	0.29	13.73	13.73	120	60
УНТ _{окисл} NH ₄ OH	5.11	0.23	16.12	16.12	93	50
УНТ _{окисл} (C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂	3.45	0.22	12.54	—	—	—

падает с 2.16 до 1.15 Па·с; для дисперсии ПС—УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ в диапазоне $D_r=9\text{—}16.2 \text{ с}^{-1}$ вязкость составляет 3.47 и 1.57 Па·с. По мере увеличения скорости сдвига в обоих случаях устанавливается режим вязкопластичного течения. Но необходимо отметить, что этот режим течения будет отображать поведение системы уже не во всем объеме, а в зоне возникновения разрыва сплошности. Появление разрыва сплошности или эффекта аномалии вязкости в системах ПС—УНТ (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ означает, что разрушение структуры носит не объемный изотропный, а локальный характер. То есть сдвиговое деформирование не распространяется на весь объем композита и степень разрушения структуры не может превысить тот уровень, который достигается к моменту появления разрыва сплошности [20]. Иными словами, в области указанных выше скоростей сдвига для систем ПС—УНТ_{исход} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ и ПС—УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ невозможно реализовать такое разрушение структуры в деформируемом объеме, при котором произошел бы полный разрыв связей наполнитель—полимер. Разрыв сплошности происходит в дисперсных системах при условии превышения скорости роста напряжений над скоростью их релаксации [21] и реализуется в основном по дефектам коагуляционной структуры, что отображено на кривой 4 (рис. 3, а, б). Похожее явление наблюдалось для смесей полиизобутилен—сажа

[22]. Кроме того, характерным признаком разрыва сплошности полимерной массы полистирола, наполненного УНТ(C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, является частичная потеря способности к тиксотропному восстановлению структуры в потоке. Большую роль в процессах возникновения аномалии вязкости наполненных полимеров играют также адсорбционные и химические взаимодействия между составляющими гетерогенной системы.

В итоге можно сделать вывод, что наполнение полистирола окисленными нанотрубками, в отличие от исходных, приводит к получению более текучей (или менее вязкой) дисперсии. При обработке нанотрубок HCl наблюдается формирование коагуляционной структуры с высокой степенью однородности, то есть при обработке кислотой нанотрубки лучше диспергируются. Обработка исходных нанотрубок NH₄OH способствует формированию коагуляционной структуры, состоящей из системы лабильных связей, что обеспечивает текучесть материала.

Для образцов нанотрубок, модифицированных винилтриэтоксисиланом, при деформировании дисперсной системы отмечается разрыв сплошности, что обусловлено превышением скорости роста напряжений над скоростью их релаксации и может указывать на формирование в системе структурированного геля, свидетельствующего о высоком сродстве наполнителя с дисперсионной средой.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реологічні властивості і процеси структуроутворення в дисперсних системах на основі толуольного розчину полістиролу і багатошарових вуглецевих нанотрубок — вихідних і модифікованих HCl, NH₄OH, (OC₂H₅)₃SiCH=CH₂. Встановлено вплив природи граничних шарів нанотрубок на їх розподіл у дисперсійному середовищі. Виявлено аномалію в'язкості у дисперсних полістирольних системах, наповнених модифікованими вінілтриетоксисиланом нанотрубками.

SUMMARY. The rheological properties and structuration of disperse systems based on polystyrene solution in toluene and multiwalled carbon nanotubes, pristine or modified with HCl, NH₄OH or (OC₂H₅)₃SiCH=CH₂, were studied. The influences of the nanotubes boundary layers nature on their distribution in the dispersion medium were established. An anomaly in the viscosity of the polystyrene disperse systems filled with nanotubes modified with vinyltriethoxysilane had revealed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов Г.В., Буря А.И., Лунатов Ю.С. // Доп. НАН України. -2008. -№ 1. -С. 132—136.
2. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Буря А.И., Лунатов Ю.С. // Там же. -2006. -№ 7. -С. 148—152.
3. Micah J.G., Nathael B., Matteo P., Wade W.A. // Polymer. -2009. -50, № 21. -P. 4979—4997.
4. Егорова Е.И. Синтез и свойства полимеров и сополимеров стирола. -Л.: ОНПО "Пластоплимер", 1985. -С. 196.
5. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур. -Киев: Наук. думка, 2007. -2. -С. 116—158.
6. Gunko G.S., Bolbukh Yu.M., Prihod'ko G.P., Tertykh V.A. // Chem. Phys. Technol. Surf. -2009. -15. -P. 343—350.
7. Djordjevic V., Djustebek J., Cveticanin J. et al. // J. Opt. Adv. Mater. -2006. -8, № 4. -P. 1631—1634.
8. Lefrant S., Baibarac M., Baltog I. et al. // Diamond Relat. Mater. -2005. -14, № 3-7. -P. 873—880.
9. Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A. et al. // Chem. Phys. Lett. -2005. -414, № 14. -P. 444—448.
10. Licea-Jimenez L., Henrio P.Y., Lund A. et al. // Comp. Sci. Techn. -2007. -67. -P. 844—854.
11. Hong Ch.E., Lee J.H., Kalappa P., Advani S.G. // Comp. Sci. Techn. -2007. -67. -P. 1027—1034.
12. Miyata Y., Maniwa Y., Kataura H. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110, № 1. -P. 25—29.
13. Yue Z.R., Jiang W., Wang L. et al. // Carbon. -1999. -37. -P. 1785—1796.
14. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в Журн. теорет. физики. -2010. -36, № 19. -С. 8—15.
15. Nanda G.S., Sravendra R., Jae W.C. et al. // Progress in Polymer Science. -2010. -35, № 7. -P. 837—867.
16. Christopher K., Jianhua X., Yuingru W. // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. -2010. -165, № 3-4. -P. 98—109.
17. Dapeng C., Wenchuan W. // Chem. Engineering Science. -2007. -62, № 23. -P. 6879—6884.
18. Chin-Chun Teng, Chen-Chi M.Ma, Yen-Wei Huang et al. // Composites: Pt A. -2008. -39, № 12. -P. 1869—1875.
19. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики: в 3 т. -Киев: Вищ. шк., 1975. -Т. 1.
20. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980. -С. 320.
21. Рейнер М. Деформация и течение. -М., 1963. -С. 381.
22. Бартенев Г.М., Поварова З.Г. // Коллоид. журн. -1966. -28, № 2. -С. 171.

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 01.11.2011

УДК 547.521.68

В.Д.Александров, Н.В.Щебетовская

ЭНДО - И ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ—НАФТАЛИН *

Методом ДТА определены теплоты плавления и кристаллизации сплавов в системе дифенил—нафталин. Рассчитаны энтропии плавления и активности компонентов. Установлен автономный характер экзотермических эффектов кристаллизации сплавов относительно температуры ликвидуса и солидуса. На основании полученных результатов пересмотрен традиционный анализ путей кристаллизации расплавов.

ВВЕДЕНИЕ. Низкомолекулярные органические соединения и их смеси широко используются в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе фазовых превращений [1, 2], для разработки которых необходимы систематические исследования их основных характеристик (состав смесей, температурные интервалы для работы ТАМ, надежные сведения по условиям образования равновесных и неравновесных диаграмм состояния, значения предкристаллизационных переохлаждений, устойчивость энтальпий плавления при многочисленном термодиффузионном и др.).

Кроме того, изучение метастабильных областей в бинарных системах связано с тем, что величина переохлаждения и энтальпии плавления и кристаллизации являются основой для теоретических расчетов различных термодинамических и кинетических параметров фазовых превращений. Важно знать поведение тепловых эффектов при переходе от линии ликвидуса к линии солидуса (либо наоборот) в зависимости от концентрации компонентов, типа диаграмм состояния для анализа путей равновесной и неравновесной кристаллизации.

В работе [3] нами методом термического анализа (ТА) были исследованы предкристаллизационные переохлаждения ΔT^* в системе дифенил—нафталин и установлены закономерности их изменения в зависимости от концентрации компонентов в нормальных условиях. На рис. 1 показана диаграмма состояния данной системы с переохлаждениями (пунктирные ли-

нии) как относительно линии ликвидуса, так и линии солидуса (эвтектической).

В данной работе приводятся дополнительные сведения о тепловых эффектах плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил—нафталин, полученные методом дифференциального термического анализа (ДТА), поскольку эти эффекты во многом определяют кинетику превращения расплав $\rightarrow$ твердое тело. Подобные исследования проводились нами в системах резор-

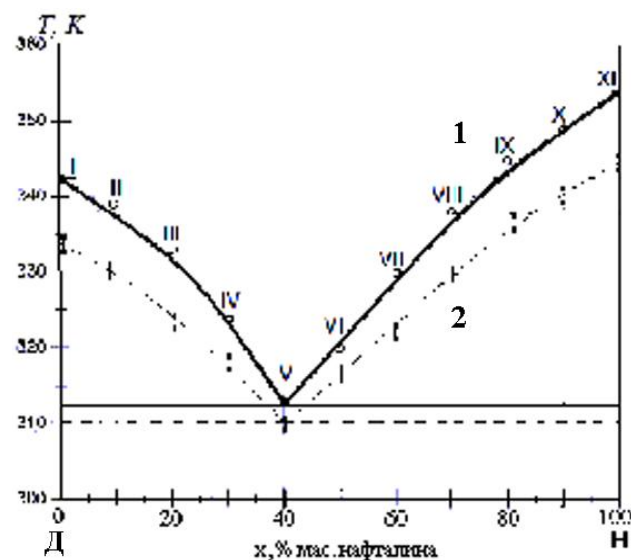


Рис. 1. Диаграмма состояния дифенил—нафталин с нижними границами метастабильного состояния: 1 — экспериментальные точки ликвидуса; 2 — разбросы минимальных температур при переохлаждении относительно линии ликвидуса.

* Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

цин—гидрохинон и пирокатехин—гидрохинон, в которых было обнаружено явление разделения тепловых эффектов плавления и кристаллизации. Информация о разделении тепловых эффектов при кристаллизации сплавов встречается в литературе, в основном, для неорганических веществ [4, 5]. При этом отсутствуют систематические исследования этого явления и его анализ на основе диаграмм состояния. В этой связи представляло интерес изучить аналогичное явление для системы дифенил—нафталин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Диаграмма состояния дифенил (Д)—нафталин (Н) — это диаграмма эвтектического типа [6]. Эвтектика соответствует составу 61 % мас. Д + 39 % мас. Н и температуре $T_3=312$ К. В соответствии с этой диаграммой изучали как чистые компоненты, так и их сплавы с весовыми процентами x : 0 (I — дифенил); 10.0 (II); 20.0 (III); 30.0 (IV); 40.0 (V); 50.0 (VI); 60.0 (VII); 70.0 (VIII); 80.0 (IX); 90.0 (X); 100 % мас. (XI — нафталин). Сплавы одинаковой массы 2 г готовили сплавлением чистых компонентов марки ч.д.а. по методике, подробно описанной в работе [3]. Готовые образцы в стеклянных ампулах нагревали и охлаждали в интервале температур от 300 до 360 К в печи сопротивления. Испытывали по 3 образца каждого состава. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость нагревания и охлаждения лежала в пределах 0.08—0.12 К/с. Головку одной из хромель-копелевых термо-

пар помещали непосредственно (без защиты) в соответствующий расплав, а другую размещали в эталонном образце. В качестве эталона служил глицерин. Запись экзо- и эндотермических эффектов вели с помощью потенциометра КС-П-4 со шкалой 0.1 мВ. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации по ДТА-граммам определяли путем сравнения площадей, характеризующих экстремальные отклонения от базисной линии чистого дифенила (или нафталина) и соответствующего сплава. Это было возможно благодаря тому, что для дифенила и нафталина были получены значения энтальпий плавления ΔH_{LS} 120.6 и 146.9 кДж/кг, что почти совпадает со справочными данными соответственно 120.7 и 148.28 кДж/кг [7]. Таким образом, отклонение опытных величин по сравнению со справочными не превышало одного процента. Погрешность тепловых эффектов для сплавов составляла не более 3 %. За достоверные величины этих эффектов принимались те, которые повторялись от цикла к циклу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты измерения энтальпий плавления ΔH_{LS} , наряду с температурами ликвидуса T_L^* , температурами начала кристаллизации T_{min} , средними величинами переохлаждений (ΔT) относительно T_L^* , приведенными в работе [3], сведены в таблицу. В ней даны расчетные величины энтропий плавления, активностей a_D^* для доэвтектических и a_H^* для заэвтектических сплавов, a_D^{min} и a_H^{min} при минимальных температурах T_{min} в области

Термодинамические характеристики сплавов дифенил—нафталин

Образец	Нафталин, % мас.	T_L^*	T_{min}	$\langle \Delta T \rangle$	ΔH_{LS}^* , кДж/моль	ΔS_{LS}^* , Дж/моль·К	a_D^* , a_H^*	a_D^{min} , a_H^{min}
I	0	343.0	333.0	10	18.5	53.9	1.00 (Д)	0.67
II	10	339.0	330.0	9	17.4	53.4	0.90 (Д)	0.81
III	20	333.0	324.0	9	11.9	36.9	0.86 (Д)	0.75
IV	30	324.0	317.0	7	14.2	44.7	0.85 (Д)	0.61
V	40	312.0	310.0	2	16.9	50.5	0.55 (Д,Н)	0.60
VI	50	320.0	317.0	3	17.8	56.2	0.53 (Д,Н)	0.53
VII	60	330.0	324.0	6	13.2	41.1	0.73 (Н)	0.73
VIII	70	338.0	331.0	7	11.4	35.1	0.76 (Н)	0.76
IX	80	344.0	336.0	8	13.0	39.7	0.85 (Н)	0.74
X	90	350.0	340.0	9	16.7	50.5	0.82 (Н)	0.82
XI	100	353.0	342.0	10	18.8	53.3	1.00 (Н)	0.82

переохлаждений (рис. 1). Активности рассчитывали по уравнению Шредера [7]:

$$\ln a_D^* = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^D} - \frac{1}{T_L^*} \right) \text{ и}$$

$$\ln a_H^* = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_L^*} \right),$$

$$\ln a_D^{\min} = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^D} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \text{ и}$$

$$\ln a_H^{\min} = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_{\min}} \right),$$

где $R=8.31$ Дж/моль·К; T_L^D и T_L^H — температуры плавления дифенила и нафталина; ΔH_{LS}^* — энтальпии плавления сплавов.

Энтропию плавления сплавов вычисляли по формуле [8]:

$$\Delta S_{LS}^* = \int_{T_3}^{T_L^*} \frac{H(T)}{T} \frac{dm}{dT} dT, \quad (1)$$

где T_L^* — температура ликвидуса; T_3 — эвтектическая температура; $H(T)$ — тепловой эффект превращения сплава концентрации x_S в жидкий раствор концентрации x_L при некоторой температуре T ; $m(T)$ — массовая доля расплава, определяемая по правилу рычага из диаграммы состояния $m(T) = (x - x_S)/(x_L - x_S)$, где $x \in [x_L, x_S]$.

Если допустить $\Delta H(T) \approx \Delta H_{LS}^*$, то $m(T) = (T - T_3)/(T_L - T_3)$, где $T \in [T_L, T_3]$.

Тогда из уравнения (1) следует:

$$\Delta S_{LS}^* = \left[\Delta H_{LS}^* \ln(T_L^*/T_3) \right] / (T_L^* - T_3). \quad (2)$$

По формуле (2) рассчитаны энтропии плавления ΔS_{LS}^* для сплавов II–X в системе дифенил–нафталин и также занесены в таблицу.

На рис. 2 представлены графики зависимости ΔH_{LS}^* , ΔS_{LS}^* , a_D , a_H от концентрации дифенила и нафталина. Активности определяли для дифенила в доэвтектической, а для нафталина — в заэвтектической области. Видно, что по мере увеличения второй компоненты тепловой эффект плавления (кривая 1) вначале быстро умень-

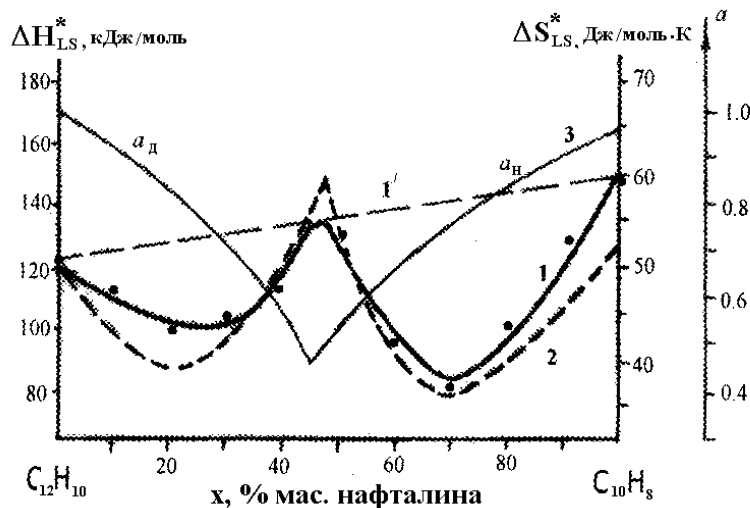


Рис. 2. Графики зависимости энтальпий ΔH_{LS}^* (1), энтропий ΔS_{LS}^* плавления (2) и активностей a_D , a_H (3) от концентрации дифенила и нафталина. Пунктиром (1') обозначены аддитивные значения энтальпии плавления.

няется, а при приближении состава к эвтектическому как слева, так и справа, энтальпия ΔH_{LS}^* вновь увеличивается, достигая максимума для сплава VI. Примечательно, что величина ΔH_{LS}^* для данного сплава 136.5 кДж/кг почти совпадает с аддитивной 133.8 кДж/кг. Подобный характер зависимости удельной теплоты плавления от концентрации компонентов в бинарных системах эвтектического типа наблюдаются неоднократно [8]. Вероятной причиной повышенных значений теплоты плавления у сплавов, близких к эвтектическому составу, является, по-видимому, “автономное” образование в расплаве зародышей чистых компонентов, в результате чего тепловой эффект кристаллизации становится аддитивным. С энтальпиями плавления синхронно изменяются и энтропии плавления ΔS_{LS}^* в зависимости от концентрации компонентов (кривая 2). Активности же a_D и a_H закономерно уменьшаются по мере приближения к эвтектическому как слева, так и справа (кривая 3), аналогично поведению линий ликвидуса и величин переохлаждения (рис. 1). Уменьшение же переохлаждения при приближении состава к эвтектическому, вероятно, связано с гетерогенным характером кристаллизации на границе разнородных зародышей.

При анализе экзотермических эффектов кристаллизации ΔH_{LS} сплавов в системе дифенил–

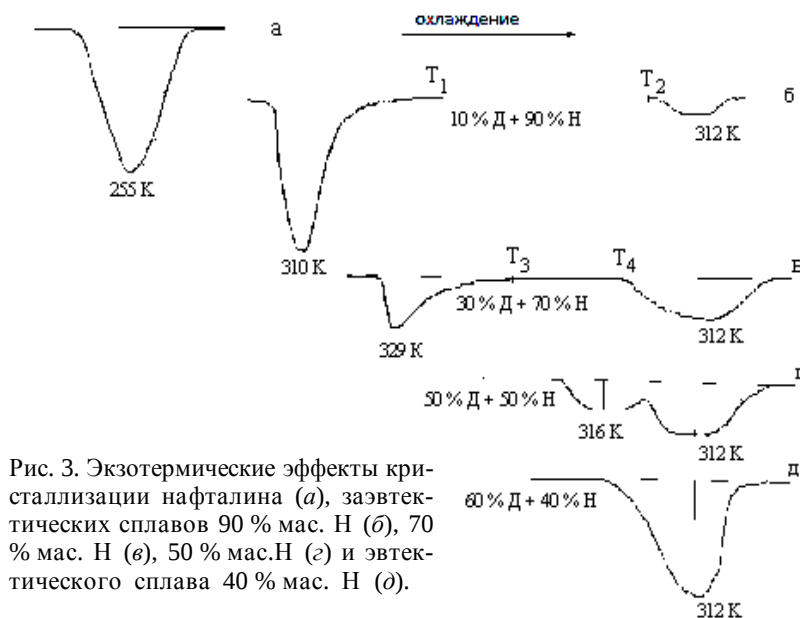


Рис. 3. Экзотермические эффекты кристаллизации нафталина (а), заэвтектических сплавов 90 % мас. Н (б), 70 % мас. Н (в), 50 % мас. Н (г) и эвтектического сплава 40 % мас. Н (д).

нафталин установлен ряд закономерностей. Для иллюстрации некоторых из них на рис. 3 приведены ДТА-граммы, записанные при кристаллизации нафталина (а), заэвтектических сплавов 90 % мас. Н (б), 70 % мас. Н (в), 50 % мас. Н (г) и эвтектического сплава 40 % мас. Н (д). Из рисунка следует, что по мере увеличения концентрации второго компонента острый пик экзо-эффекта, характерный для чистого нафталина (а), сглаживается и раздваивается (б, в), а по мере приближения к эвтектике оба эффекта сближаются (г) и сливаются (д). Аналогичная тенденция имеет место и в доэвтектической области при переходе от дифенила к эвтектическому сплаву. Здесь следует отметить примечательный факт: тепловой эффект кристаллизации сплавов, далеких от эвтектического, наблюдается не непрерывно от температуры ликвидуса T_L^* до температуры солидуса T_3 , а автономно — первый вблизи T_L^* , а второй — вблизи T_3 (рис. 3, б). Это свидетельствует о том, что вначале (вблизи T_L^*) кристаллизуется основной компонент: в доэвтектической зоне — дифенил, в заэвтектической — нафталин, а при T_3 — эвтектика. При этом первая часть общей кристаллизации начинается из переохлажденной области относительно T_L^* и завершается при некоторой температуре T_i ($T_L^* > T_i > T_3$),

отличной от температуры T_3 .

Получается, что между двумя экзо-эффектами (между точками T_1 и T_2 (б) и T_3 и T_4 (в)) никакой кристаллизации при охлаждении не происходит. И лишь охладившись до температур, близких к эвтектической T_3 , происходит второй этап кристаллизации.

Подобный эффект наблюдается лишь при охлаждении расплава и его кристаллизации. При нагревании этого же сплава эндотермический эффект плавления происходит по “классическим” канонам, то есть начинается при температуре солидуса T_5 и заканчивается при температуре ликвидуса (рис. 4). Для сравнения тепловых эффектов плавления и кристаллизации обе ДТА-граммы, например, для сплава 30 % мас. Д + 70 % мас. Н показаны на данном рисунке рядом.

Учитывая автономный характер кристаллизации сплавов относительно температур T_L^* и T_3 , следует пересмотреть традиционный анализ путей кристаллизации расплавов. Проследим пути охлаждения и кристаллизации сплавов в системе дифенил—нафталин на примере одного доэвтектического состава 20 % мас. Н (III) и одного заэвтектического сплава 70 % мас. Н (XIII) по диаграмме состояния дифенил—нафталин (рис. 5).

Так, при охлаждении доэвтектического сплава III из точки a_1 путь первичной кристаллизации без переохлаждения будет пролегать через точки $a_1b_1d_1$ с ее завершением в точке e , а путь кристаллизации с переохлаждением ΔT_1^- — че-

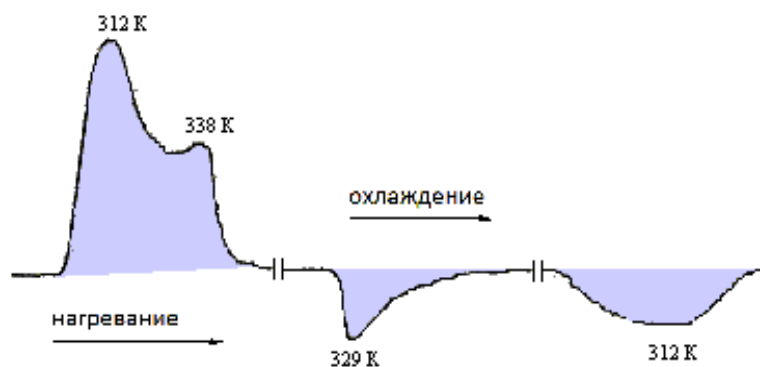


Рис. 4. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации сплава 30 % мас. Д + 70 % мас. Н.

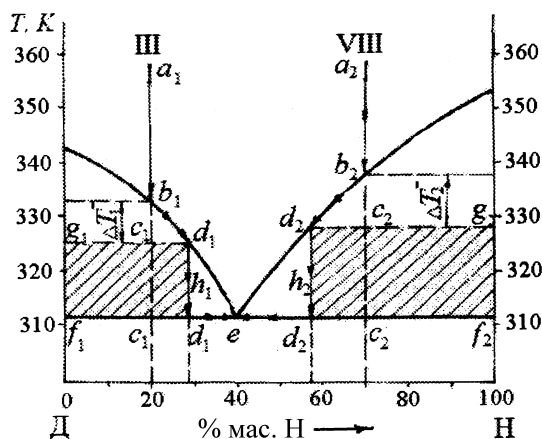


Рис. 5. Пути кристаллизации сплавов 20 % мас. Н (образец III) и 70 % мас. Н (образец VIII).

рез $a_1c_1b_1d_1$. При этом количество жидкой и твердой фаз, как известно [9], находится из конноды g_1d_1 по правилу рычага. Путь кристаллизации вблизи T_3 будет изотермическим от d_1' до точки e .

Аналогично при охлаждении заэвтектического сплава VIII из точки a_2 путь первичной равновесной кристаллизации будет пролегать через точки a_2b_2e с ее завершением в точке e , а путь кристаллизации с переохлаждением ΔT_2^- — через точки $a_2c_2b_2d_2$. Количество жидкой фазы и количество кристаллоподобных кластеров, образовавшихся на момент начала взрывной кристаллизации (в точке c_2) и твердой, здесь находится из конноды g_2d_2 . Путь остаточной кристаллизации вблизи эвтектической температуры T_3 пройдет через две точки $d_2' \rightarrow e$. В том и другом случае при анализе путей кристаллизации на диаграммах образуются “пустые” зоны (заштрихованные участки). Правило рычага будет действовать лишь по коннодам g_1d_1 и g_2d_2 при ее параллельном переносе относительно горизонтали вниз, а не по коннодам, заканчивающимся на линии ликвидуса, как это принято. Кроме того, по отрезкам f_1e и ef_2 можно определить количество жидкой и твердой фаз на момент начала и завершения вторичной кристаллизации, долю первичной фазы по отношению ко вторичной по отрезкам f_1d_1' и $d_1'e$ для доэвтектических

сплавов, а по высоте заштрихованных прямоугольников установить температурный интервал, при котором не будет происходить “никакой” кристаллизации. Установленные эффекты автономных этапов кристаллизации сплавов, по видимому, должны иметь немаловажное значение при фракционировании смесей дифенила с нафталином, а, возможно, и других систем.

РЕЗЮМЕ. Методом ДТА визначено теплоти плавлення та кристалізації сплавів у системі дифеніл—нафталін. Розраховано ентропії плавлення та активності компонентів. Установлено автономний характер екзотермічних ефектів кристалізації сплавів відносно температури ліквідуса та солідуса. На основі отриманих результатів переглянуто традиційний аналіз шляхів кристалізації розплавів.

SUMMARY. Method differential thermal analysis defines warmth of fusion and crystallization of alloys in system diphenyl—naphthalene. Entropy of fusion and activity of components are calculation. Independent character thermal effects of crystallization of alloys concerning temperature liquids and solids is established. On the basis of the received results the traditional analysis of ways of crystallization melts is reconsidered.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин В.Н. // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. -2003. -I. -Режим доступа к журн.: <http://Kubstu.ru/th/tams/vipusk1.htm>
2. Сотникова О.А. // Энергоэффективность: опыт, проблемы, решения. -2004. -1-2. -С. 82—86.
3. Александров В.Д., Щебетовская Н.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2010. -Вип. 14(162). -С. 63—70.
4. Алисултанова З.Т. // Вестн. Казахстанского ун-та. Режим доступа к журн.: <http://vestnik.kazntu.kz/?q=kk/node/313>
5. Hohn G., Zhao J. Methods for Phase Diagrams Determination. -GE Global Research, 2007.
6. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. -М.: Наука, 1971.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.
8. Гутов К.П., Набойщиков А.Е. // Металлофизика. -1985. -VII, № 4. -С. 41—45.
9. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. -М.: Химия, 1975.

УДК 544.6:544.478+544.653.3:546.2

В.С.Кублановский, Ю.К.Пирский, В.Н.Никитенко, А.В.Ткаченко, К.П.Руденко**БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ PdCo/C И PdNi/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

Пиролитически синтезированы биметаллические PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе прекурсоров иминодиацетатного комплекса палладия (II) и биядерного гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II) на высокопористом активированном угле СИТ-1. Установлено, что оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 15 % вес. Присутствие кобальта увеличивает, а никеля уменьшает электрохимические характеристики палладиевого углеродсодержащего электрокатализатора Pd/C.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время одной из проблем, препятствующих масштабному коммерческому применению топливных элементов (ТЭ), является их высокая себестоимость. Известные электрокатализаторы восстановления кислорода, применяемые в низкотемпературных ТЭ, в основном изготовлены на основе платины [1, 2], стоимость и дефицитность которой постоянно растет [3].

Способы уменьшения стоимости таких электрокатализаторов следующие:

- увеличение площади удельной поверхности за счет применения дисперсной платиновой черни на высокоразвитой углеродной поверхности. Однако возможно это до определенного предела, обусловленного “размерным эффектом”;

- создание би- и триметаллических каталитических систем, представляющих собой сплавы платины с переходными металлами, нанесенные на различные углеродные материалы [4, 5], что позволяет не только экономить платину, но и повысить удельную активность и коррозионную устойчивость катализаторов;

- полная замена платины и ее сплавов менее дорогими и более доступными металлами — палладием, рутением и др.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Значительный научный интерес представляет исследование сплавов на основе палладия, каталитические свойства которого близки к платине, а иногда даже и выше, но рыночная стоимость значительно ниже. В качестве базовых металлов по отношению к палладию целесообразно использовать 3d-ме-

таллы. Образование сплавов палладия с 3d-металлами должно приводить к увеличению электрокаталитической активности по ряду причин: во-первых, это образование структур типа “core-shell” с определенным расстоянием, которое зависит от типа 3d-металла; во-вторых, смещение d-электронной плотности палладия приводит к уменьшению потенциала адсорбции молекул кислорода или водорода. Должно наблюдаться также соответствие между числом свободных неспаренных электронов на атомных d-орбиталях в основном состоянии, не участвующих в связях Me_1-Me_2 , и природой этой реакции. Например, для окисления водорода и восстановления кислорода необходимо наличие двух электронов, для активации азота — трех электронов. Иными словами, окисление водорода и восстановление кислорода будет более характерно для сплавов, в которых суммарное число s- и d-электронов превышает количество, необходимое для образования металлической связи, по аналогии с химическим гетерогенным катализом [6].

Судя по квантово-механическим расчетам, этими свойствами должны обладать металлы Cr, Mn, Fe, Co и в меньшей степени Ni, Cu, Zn. Однако следует учитывать стандартные потенциалы этих элементов и образующихся сплавов. Исходя из данного постулата, можно сразу предположить, что такие металлы, как цинк и марганец, будут не эффективны.

Ранее [7—10] нами было показано, что пироллизом координационных соединений, распределенных на углеродной поверхности, можно

получить катализаторы, содержащие активные центры в виде продуктов пиролиза неполного распада комплексов или оксидных соединений, активных в реакции восстановления кислорода. В результате термического разложения в инертной атмосфере некоторые комплексы могут восстанавливаться на поверхности углеродного носителя до металлов [11] без использования восстановителя, например водорода. Лигандами, способствующими образованию наночастиц металлов, могут быть: комплексоны, например этилендиаминтетраацетат, гексаметилендиаминтетраацетат, иминодиацетат либо некоторые многоядерные комплексы. Палладиевые комплексы с органическими лигандами независимо от природы лиганда в этих условиях восстанавливаются с образованием металла даже при низких температурах (от 400 °С) [12]. Таким образом, совместное использование комплексов палладия (II) и 3d-металлов, в частности кобальта (II) и никеля (II), возможно, позволит создать эффективные и более дешевые биметаллические электрокатализаторы восстановления кислорода.

Цель работы — определить возможность получения эффективных биметаллических композитных PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторов восстановления молекулярного кислорода, оптимизировать содержание палладия в композиции и изучить влияние кобальта (II) и никеля (II) на активность синтезированных электрокатализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В данной работе синтезированы композитные электрокатализаторы на основе совместно пиролизированных иминодиацетатного комплекса палладия (II) и биядерного гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II).

Комплекс палладия (II) с иминодиацетатом (H_2ida) синтезировали по методике [13] раствором хлорида палладия (II) при интенсивном перемешивании в растворе, содержащем избыток комплексона при pH 1.0. Идентификацию синтезированного комплекса палладия (II) проводили методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры твердых образцов снимали на приборе Specord-80M (UR-20) в области от 4000 до 250 cm^{-1} . Рентгенофазовый анализ выполняли на установке ДРОН-2УМ с CuK_{α} -излучением. На основании работы [14],

ИК-спектров и рентгенофазового анализа подтверждено получение нами иминодиацетатного комплекса $[Pdida]$.

Комплексы Co^{2+} или Ni^{2+} с комплексоном (гексаметилендиаминтетраацетатом, H_4hmdta) получали взаимодействием водных растворов ацетов и комплексона в соотношении 2:1. В течение суток из растворов выпадали кристаллические осадки $[Co_2hmdta] \cdot 6H_2O$ розового и $[Ni_2hmdta] \cdot 6H_2O$ ярко-голубого цвета. Достаточно высокий практический выход продуктов, почти 90 %, был обеспечен за счет образования слабой уксусной кислоты. На основании химического анализа продуктов синтеза и ИК-спектров было установлено, что в данном случае образуются биядерные комплексы состава $M^{2+} : hmda^4 = 2:1$.

В дальнейшем из иминодиацетатного комплекса $[Pdida]$ и комплексов кобальта (II), никеля (II) с гексаметилендиаминтетраацетатом нами получены электрокатализаторы восстановления кислорода. Для приготовления Pd/C электрокатализатора брали комплекс $[Pdida]$ в соотношении 5, 10, 15, 20, 25 % вес. по металлу к углю, адсорбировали на поверхность углеродного носителя СИТ-1 из водного раствора при температуре 50 °С. Таким же образом для синтеза биметаллических PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторов брали водные растворы гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II) с иминодиацетатом палладия (II), которые адсорбировали в определенных весовых процентных соотношениях по металлу к углю (таблица) на углеродную поверхность СИТ-1 и высушивали при комнатной температуре на воздухе в течение суток.

Электрокатализаторы синтезировали при соотношении кобальта (II) или никеля (II) к палладию (II) как 1:3 по весу. Полученную углеродсодержащую композицию (200 мг угля с адсорбированным комплексом) помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали аргон, постепенно нагревали до 800 °С, выдерживали в течение одного часа и снижали температуру до комнатной.

Электрохимические свойства электрокатализаторов исследовали на “плавающем” газодиффузионном электроде [15] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С на потен-

Кинетические параметры* электрокаталитического восстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20 °С на углеродсодержащих композитных электрокатализаторах, синтезированных из комплексов и СИТ-1 при 800 °С в атмосфере аргона

Прекурсор электрокатализатора	$E_{ст}$, В	$\partial E / \partial \lg j$, В		j_o , А/г
		b_1	b_2	
П-803	-0.121	0.065	0.106	$1 \cdot 10^{-4}$
СИТ-1	-0.036	0.068	0.128	$3.9 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 25% + СИТ-1}	+0.007	0.064	0.113	$3.1 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 5% + СИТ-1}	+0.028	0.064	0.114	$3.1 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 10% + СИТ-1}	+0.001	0.060	0.110	$5.2 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 20% + СИТ-1}	-0.005	0.060	0.110	$6.9 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + СИТ-1}	-0.005	0.054	0.098	$8.5 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + [Ni ₂ hmdta] 5% + СИТ-1}	-0.050	0.058	0.108	$3.0 \cdot 10^{-4}$
{[Ni ₂ hmdta] + СИТ-1}	-0.099	0.060	0.117	$2.2 \cdot 10^{-4}$
{[Co ₂ hmdta] + СИТ-1}	-0.068	0.059	0.113	$7.0 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + [Co ₂ hmdta] 5% + СИТ-1}	-0.008	0.058	0.105	$8.9 \cdot 10^{-3}$

* $E_{ст}$ — стационарный потенциал газодиффузионного электрода; b_1 и b_2 — кинетические углы наклона; j_o — ток обмена.

циостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе КОН, обычно применяемом в щелочном топливном элементе. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

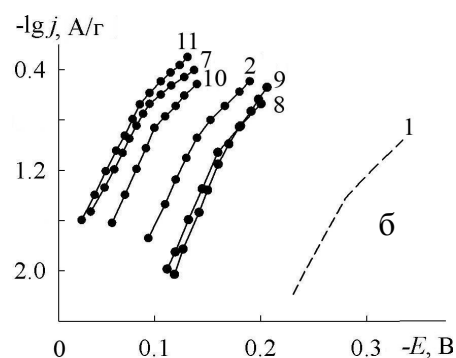
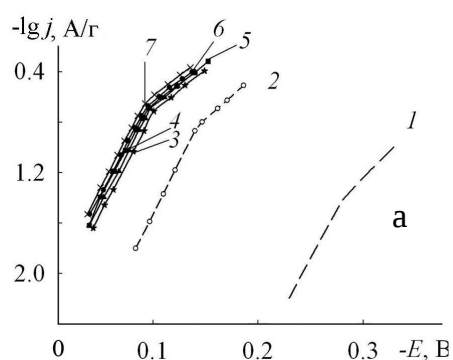


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные зависимости электровосстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и электрокатализаторах, полученных пиролизом при 800 °С в атмосфере аргона: 3 — {[Pdida] 25% + СИТ-1}; 4 — {[Pdida] 5% + СИТ-1}; 5 — {[Pdida] 10% + СИТ-1}; 6 — {[Pdida] 20% + СИТ-1}; 7 — {[Pdida] 15% + СИТ-1}; 8 — {[Pdida] 15% + [Ni₂hmdta] 5% + СИТ-1}; 9 — {[Ni₂hmdta] + СИТ-1}; 10 — {[Co₂hmdta] + СИТ-1}; 11 — {[Pdida] 15% + [Co₂hmdta] 5% + СИТ-1}.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5—7 МПа, из гидрофобизированной 30 % политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 30 мг, диаметром 10 мм, плотностью $0.95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и толщиной 2 мм. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц, диаметр которых не превышал 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Экспериментальные данные по влиянию содержания палладия в исследуемом образце на активность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода представлены на рис. 1, а и 2. Из анализа стационарных поляризационных зависимостей (рис. 1, а) следует, что все исследованные электрокатализаторы на основе палладия достаточно активны — сдвигают кривую элект-

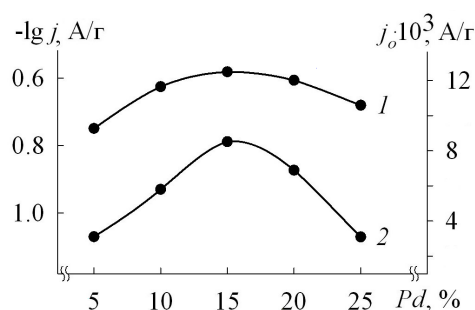


Рис. 2. Зависимости скорости электровосстановления кислорода (1) при потенциале $E = -0.10$ В и тока обмена кислорода (2) на электрокатализаторах, синтезированных при 800°C в атмосфере аргона, от процентного содержания палладия в 1 М КОН при 20°C .

ровосстановления кислорода на $80\text{--}90$ мВ относительно углеродного носителя СИТ-1. Величины углов наклона приблизительно одинаковы ($b_1 = 0.054\text{--}0.064$, $b_2 = 0.098\text{--}0.114$ В), что свидетельствует об одинаковом механизме восстановления кислорода. Анализ зависимостей скорости восстановления кислорода (рис. 2, кривая 1) и токов обмена кислорода (рис. 2, кривая 2) от процентного содержания палладия показал, что максимум активности приходится на электрокатализаторы с содержанием палладия 15 % вес. Поэтому далее в работе использовали катализаторы с оптимальным содержанием палладия.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах приведены в таблице, из которой следует, что углы наклонов стационарных $E, \lg j$ -кривых для биметаллических PdCo/C и PdNi/C катализаторов лежат в пределах: $b_1 = 0.054\text{--}0.058$, $b_2 = 0.098\text{--}0.108$ В. Наиболее высокие величины токов обмена j_0 наблюдаются для электрокатализаторов, полученных из палладиевого иминодиацетатного комплекса и кобальтового комплекса с hmdta⁴⁻, и составляют $8.9 \cdot 10^{-3}$ А/г. Для катализаторов без палладия углы наклонов несколько выше и лежат в пределах: $b_1 = 0.059\text{--}0.060$, $b_2 = 0.113\text{--}0.117$ В, а ток обмена j_0 для катализаторов с кобальтом равен $7.0 \cdot 10^{-3}$ А/г. Характеристики электрокатализаторов с никелем значительно ниже по сравнению с другими исследованными в работе катализаторами.

Потенциостатические $E, \lg j$ -зависимости восстановления кислорода на биметаллических катализаторах приведены на рис. 1, б, из

которого следует, что наиболее активным электрокатализатором является PdCo/C, стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 100 мВ. Для сравнения стационарная $E, \lg j$ -зависимость катализатора Pd/C, синтезированного на основе иминоацетатного комплекса палладия (II), сдвигается в положительную сторону на 90 мВ относительно СИТ-1, а на основе гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) — на 70 мВ. Для электрокатализаторов с никелем характеристики значительно ниже, их стационарные $E, \lg j$ -кривые сдвинуты примерно на 30 мВ в катодную сторону. Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах по схожему механизму и идет через промежуточное образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [16].

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований установлено, что оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 15 % вес. На основании электрохимических измерений можно предположить, что при пиролизе образуются активные центры электрокатализаторов восстановления кислорода в виде кластеров металлов со свойствами палладия. Присутствие кобальта увеличивает, а никеля — уменьшает характеристики палладиевого углеродсодержащего электрокатализатора. Каталитическую активность полученных композитных электрокатализаторов при пиролизе иминодиацетатных и гексаметилендиаминтетраацетатных комплексов можно расположить в ряду: $\{\text{PdCo/C}\} > \{\text{Pd/C}\} > \{\text{PdNi/C}\}$.

Таким образом, использование биметаллических PdCo/C электрокатализаторов, полученных пиролитическим методом, перспективно как в водородно-кислородных, так и в этанольно-кислородных топливных элементах [17].

РЕЗЮМЕ. Синтезовано биметалічні PdCo/C і PdNi/C електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі прекурсорів імінодіацетатного комплексу паладію (II) і біядерного гексаметилендіамінтетраацетатного комплексу кобальту (II) або нікелю (II) на високопористому вугліці СИТ-1. Встановлено, що оптимальний вміст паладію в ка-

талізаторі складає 15 % мас. Присутність кобальту збільшує, а нікелю зменшує електрохімічні характеристики паладієвого вуглецьвмісного електрокаталізатора Pd/C.

SUMMARY. The bimetallic PdCo/C and PdNi/C of molecular oxygen reduction electrocatalysts based on precursors iminodiacetate complex of palladium (II) and binuclear hexamethylenediaminetetraacetate complex of cobalt (II) or nickel (II) inflicted on the high-porous absorbent carbon of SIT-1 have been synthesized. It is set that optimum quantity the Pd relation in a catalyst no more than 15 %. The presence of cobalt increases, and nickel diminishes descriptions of palladium carbon-containing electrocatalyst Pd/C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. *Platinum – 2011*. Interim Rev. -Johnson Matthey, 2011.
4. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Saompalli B., Wagner F.T. // Appl. Catal. B: Environ. -2005. -**56**. -P. 9—35.
5. Guo Y., Zhuang L., Lu J. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 2862—2864.

6. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. -М.: Наука, 1991.
7. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р., Новикова Е.М., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1986. -**52**, № 1. -С. 38—41.
8. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Якименко Н.Г. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 1. -С. 54—59.
9. Пирский Ю.К. // Вісн. Харків. ун-ту. -2005. -№ 648. -С. 55—58.
10. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
11. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**. -С. 116—121.
12. Щетина Н.Д., Алемасова А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2005. -**48**, вып. 1. -С. 7—12.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
17. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. // Рос. хим. журн. -2006. -**1**, № 6. -С. 109—114.

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

Поступила 11.11.2011

УДК 544.636.23

Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук

МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ У ХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ В УМОВАХ ГІДРОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено поведінку хімічних систем з розчиненням металу в умовах гідроксидної пасивації. В рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що модельні рівняння системи за певних умов вказують на існування множинних стаціонарних станів, причиною яких є особливості кінетики стадії утворення-розчинення двохмірної адсорбційної плівки на поверхні металу. Побудовані діаграми статичної біфуркації в площині різних параметрів системи, які відділяють область множинності від області існування стійких стаціонарних станів.

ВСТУП. Відомо, що в кислому середовищі процеси корозії [1, 2] та анодного розчинення металу мають ряд спільних електрохімічних стадій. При теоретичному дослідженні систем з анодним розчиненням металів нами було показано,

що причиною виникнення монотонної і коливної нестійкостей є специфіка стадії утворення-розчинення пасиваційної хемосорбованої гідроксидної плівки в області Фладе-потенціалу [3—8].

Для хімічних систем досягнення Фладе-по-

© Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук, 2012

талізаторі складає 15 % мас. Присутність кобальту збільшує, а нікелю зменшує електрохімічні характеристики паладієвого вуглецьвмісного електрокаталізатора Pd/C.

SUMMARY. The bimetallic PdCo/C and PdNi/C of molecular oxygen reduction electrocatalysts based on precursors iminodiacetate complex of palladium (II) and binuclear hexamethylenediaminetetraacetate complex of cobalt (II) or nickel (II) inflicted on the high-porous absorbent carbon of SIT-1 have been synthesized. It is set that optimum quantity the Pd relation in a catalyst no more than 15 %. The presence of cobalt increases, and nickel diminishes descriptions of palladium carbon-containing electrocatalyst Pd/C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. *Platinum – 2011*. Interim Rev. -Johnson Matthey, 2011.
4. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Saompalli B., Wagner F.T. // Appl. Catal. B: Environ. -2005. -**56**. -P. 9—35.
5. Guo Y., Zhuang L., Lu J. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 2862—2864.

6. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. -М.: Наука, 1991.
7. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р., Новикова Е.М., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1986. -**52**, № 1. -С. 38—41.
8. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Якименко Н.Г. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 1. -С. 54—59.
9. Пирский Ю.К. // Вісн. Харків. ун-ту. -2005. -№ 648. -С. 55—58.
10. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
11. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**. -С. 116—121.
12. Щетина Н.Д., Алемасова А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2005. -**48**, вып. 1. -С. 7—12.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
17. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. // Рос. хим. журн. -2006. -**1**, № 6. -С. 109—114.

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

Поступила 11.11.2011

УДК 544.636.23

Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук

МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ У ХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ В УМОВАХ ГІДРОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено поведінку хімічних систем з розчиненням металу в умовах гідроксидної пасивації. В рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що модельні рівняння системи за певних умов вказують на існування множинних стаціонарних станів, причиною яких є особливості кінетики стадії утворення-розчинення двохмірної адсорбційної плівки на поверхні металу. Побудовані діаграми статичної біфуркації в площині різних параметрів системи, які відділяють область множинності від області існування стійких стаціонарних станів.

ВСТУП. Відомо, що в кислому середовищі процеси корозії [1, 2] та анодного розчинення металу мають ряд спільних електрохімічних стадій. При теоретичному дослідженні систем з анодним розчиненням металів нами було показано,

що причиною виникнення монотонної і коливної нестійкостей є специфіка стадії утворення-розчинення пасиваційної хемосорбованої гідроксидної плівки в області Фладе-потенціалу [3—8].

Для хімічних систем досягнення Фладе-по-

© Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук, 2012

тенціалу також можливе, але тільки в присутності пасиваторів, тобто речовин, для яких значення стандартних електродних потенціалів процесу відновлення в кислому середовищі більші або співрозмірні з потенціалом напівреакції гідроксидної пасивації даного металу (наприклад, концентрованої нітратної кислоти, хроматів, нітритів, молібдатів, вольфраматів, фератів, перманганатів або пертехнатів [9—16]).

З огляду на сказане вище постає питання про дослідження можливості виникнення множинності стаціонарних станів та осциляцій, з аналогічних причин, у хімічній кородуючій системі в умовах гідроксидної пасивації.

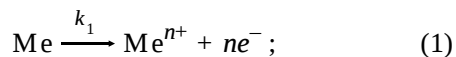
На даний час є дві альтернативні теорії гідроксидної пасивації [17—22]: флуктуаційна теорія, в якій провідну роль відіграють процеси утворення зародків (мікрочисталів) на неоднорідних ділянках поверхні; адсорбційна теорія пасивності, згідно з якою пасивні метали покриті хемосорбованою оксидною (гідроксидною) плівкою і навіть частки моношару на поверхні володіють пасивуючою дією.

Утворення дифузійно-бар'єрної пасивуючої плівки добре пояснює пасивність металів як значну стійкість до корозії в даному середовищі, не дивлячись на виражену термодинамічну схильність до реакції окиснення.

У той же час адсорбційна теорія пасивності може бути використана для описання тих пасивних металів, які не тільки володіють стійкістю до корозії в даному середовищі, але і здатні до значної поляризації дуже малим анодним струмом (хром, нікель, молібден, титан, цирконій, нержавіюча сталь, сплави нікелю і міді та ін.). На цих металах плівки, як правило, не видимі й настільки тонкі (хром, сталь), що не фіксуються методом дифракції швидких електронів.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СИСТЕМИ ТА ОСНОВНІ ДОПУЩЕННЯ. Електрохімічна корозія металу у досліджуваній системі протікає за наступним механізмом:

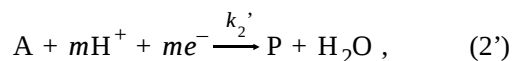
електрохімічне розчинення металу



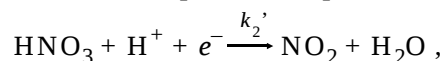
електрохімічне відновлення (деполяризація): іонів гідрогену



та пасиваторів

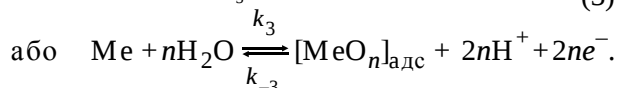
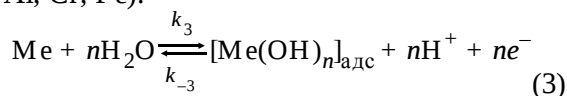


наприклад, концентрованої нітратної кислоти



де А — пасиватор; Р — продукти відновлення пасиватора.

Електрохімічне утворення–розчинення гідроксидної (оксидної) плівки, що являє собою тонкий щільний хемосорбований шар (наприклад, при дії концентрованої нітратної кислоти — на Bi, Al, Cr, Fe):



Утворення пасивуючої плівки залежить від природи металу і стає можливим, якщо в розчині присутні відповідні пасиватори. Вважається, що стадія (3) є складною і протікає через декілька елементарних стадій, а рівняння відображає сумарний процес.

Математична модель досліджуваної системи базується на наступних припущеннях:

1. Система ізотермічна. Поверхня металу плоска, фізично та хімічно однорідна. Це дозволяє, по-перше, ввести усереднений скачок потенціалу в ПЕШ, що виникає на межі метал–розчин (у стаціонарному стані він має назву змішаного потенціалу), по-друге, вважати, що всі електрохімічні стадії (1)–(3) протікають на кожній незапасивованій ділянці металічної поверхні [8].

2. Масоперенос до поверхні металу і від неї має місце в межах дифузійного шару постійної товщини δ з лінійним розподілом концентрації (розчин перемішується).

3. ПЕШ складається тільки із щільного адсорбційного Гельмгольцівського шару. Дифузною частиною ПЕШ нехтуємо внаслідок високої концентрації електроліту.

4. Внаслідок неспівпадання анодного і катодного струмів відбувається зміна скачка потенціалу в ПЕШ, що при досягненні значення Фладе-потенціалу приводить до електрохімічного утворення–розчинення гідроксидної адсорбційної пасиваційної плівки згідно із сумарними рівняннями (3) [8].

5. Вважається, що процес пасивації потре-

бує незначної кількості пасиватора, тому при описанні активаційно-пасиваційного переходу металу концентрації пасиватора приймаються постійними та включаються у константу швидкості k_2' .

6. Реакції деполяризації типу (2') вважаються першого порядку за гідрогеном; коефіцієнти переносу реакцій (2) і (2') близькі за значеннями.

7. Рівноважні потенціали E_1 , E_2' і E_3 електродних реакцій (1), (2'), (3) відповідно та усереднений потенціал металічної поверхні E (в стаціонарному стані — змішаний потенціал) співвідносяться між собою як $E_1 < E_3$, $E < E_2'$. Таким чином, реакція (1) є анодним процесом, реакції (2) і (2') — катодні процеси.

Для описання часової еволюції такої системи достатньо ввести три змінні: ступінь заповнення поверхні електрода адсорбційною плівкою θ , об'ємну концентрацію іонів водню h біля поверхні електрода (моль/м³) і скачок потенціалу U в ПЕШ (В).

Константи швидкості всіх електрохімічних процесів залежать від міжфазного потенціалу U . Враховуючи рівняння Ареніуса для констант швидкості реакцій $k_1'' = k_1' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ та залежність енергій активації анодного і катодного процесів від потенціалу згідно з теорією сповільненого розряду ($E_{ai} = -(1-a_i)nFU + E_{ai}^0$ для анодного та $E_{ai} = \alpha_i nFU + E_{ai}^0$ для катодного процесів), швидкості електрохімічних стадій (1), (2) і (2') можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \exp\left((1-\alpha_1)\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta); \\ w_2^0 &= k_2^0 \exp\left(-\alpha_2^0\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h; \\ w_2' &= k_2' \exp\left(-\alpha_2'\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h; \\ w_2 &= w_2^0 + w_2' = (k_2^0 + k_2') \exp\left(-\alpha_2\frac{nF}{RT}U\right) \cdot (1-\theta)h = k_2 \exp\left(-\alpha_2\frac{nF}{RT}U\right)(1-\theta)h, \end{aligned}$$

де $k_1 = k_1' \exp(E_{ai}^0)$; E_{ai}^0 — енергія активації процесу при нульовому скачку потенціалу; w_1 , w_2^0 , w_2' і w_2 — швидкості електрохімічного розчинення металу (1), електрохімічного відновлення гідрогену (2), електрохімічного відновлення пасиватора (2') та сумарна швидкість катодного процесу відповідно (моль/м²·с); n — кількість еле-

ктронів, які приймають участь в електрохімічному процесі; α_1 , α_2 — коефіцієнти переносу ($0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$).

Оскільки гідроксидна (оксидна) плівка, яка пасивує поверхню металу, має товщину в декілька моносарів, її можна моделювати як двохмірну хемосорбційну фазу. За рахунок притягуючої взаємодії між іонами гідроксиду металу ентальпія процесу розчинення плівки залежить від ступеня заповнення θ (чим більший ступінь покриття, тим більше насичених іонно-ковалентних зв'язків між іонами металу та гідроксид-іонами, тому вища енергія потрібна для розчинення плівки): $\Delta H = \Delta H_0 + \beta'\theta$, де ΔH_0 — тепло-та (зміна ентальпії) процесу розчинення плівки при $\theta \rightarrow 0$; $\beta' = -N\omega$; N — координаційне число іона металу; $\omega < 0$ — ефективна енергія взаємодії між іонами для одного моля речовини. З іншого боку, зміна ентальпії процесу розчинення пов'язана з енергіями активації розчинення плівки E_{a-3} і її утворення E_{a3} співвідношенням: $\Delta H = E_{a-3} - E_{a3}$. Звідки отримаємо:

$$\begin{aligned} E_{a-3} &= \Delta H + E_{a3} = \Delta H^0 + \beta'\theta + E_{a3} = \\ &= E_{a-3}^0 + \beta'_2\theta, \quad E_{a3} = E_{a3}^0 - \beta'_1\theta. \end{aligned}$$

Враховуючи залежність енергій активації процесу утворення-розчинення плівки від потенціалу, матимемо:

$$\begin{aligned} E_{a-3} &= E_{a-3}^0 + \beta'_2\theta + \alpha_3 nFU, \\ E_{a3} &= E_{a3}^0 - \beta'_1\theta - (1-\alpha_3)nFU, \end{aligned}$$

де E_{aj}^0 — енергія активації відповідного процесу при $\theta \rightarrow 0$ і нульовому скачку потенціалу; β_1 , β_2 — відношення середньої енергії притягання частинок гідроксидної плівки до величини RT , яка пропорційна кінетичній енергії ($\beta_1, \beta_2 > 0$); α_3 — коефіцієнт переносу процесу (3); $0 < \alpha_3 < 1$.

Отже, швидкості електрохімічної стадії (3) можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} w_3 &= k_3 \exp\left((1-\alpha_3)\frac{nF}{RT}U\right) \exp(\beta_1\theta)(1-\theta), \\ w_{-3} &= k_{-3} \exp\left(-\alpha_3\frac{nF}{RT}U\right) \exp(-\beta_2\theta)\theta h^n, \end{aligned}$$

де w_3 і w_{-3} — швидкості електрохімічного утворення і розчинення адсорбційної гідроксидної плівки відповідно (моль/м²·с).

Застосовуючи головний постулат хімічної кінетики до процесу (3), запишемо вираз для змі-

ни з часом поверхневої концентрації гідроксидної плівки ($\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_n]_{\text{алс}}}$):

$$\frac{d\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_n]_{\text{алс}}}}{dt} = B \frac{d\theta}{dt} = w_3 - w_{-3},$$

де B — максимальна поверхнева концентрація гідроксидної плівки (моль/м²). Щоб визначити зміну з часом об'ємної концентрації іонів гідрогену біля поверхні електрода h , складемо рівняння матеріального балансу по даних іонах в дифузійному шарі товщиною δ .

Балансове рівняння в загальному вигляді:

$$\frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_{\text{H}^+} + R_{\text{H}^+},$$

де $h'(t,x)$ — концентрація іонів гідрогену в дифузійному шарі; $\vec{J}_{\text{H}^+}$ — потік іонів гідрогену в межах дифузійного шару; R_{H^+} — зміна в часі концентрації іонів гідрогену, зумовлена хімічними перетвореннями (2), (2') і (3).

Оскільки в дифузійному шарі не протікають хімічні процеси ($R=0$) і система одномірна, то

$$\frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} = -\frac{dJ}{dx}. \quad (4)$$

Припускаючи, що розподіл концентрації в дифузійному шарі лінійний (рис. 1), рівняння (4) можна звести до звичайного диференціального рівняння.

Концентрація іонів гідрогену в дифузійному шарі залежить від часу та відстані до електрода. Внаслідок лінійності концентраційного профілю цю функцію можна представити у вигляді:

$$h'(t,x) = a(t) + b(t)x.$$

Використовуючи граничні умови (значення концентрації іонів гідрогену на межі електрода і дифузійного шару $h=h(t)$ та на межі дифузійний шар—об'єм розчину $h_b=\text{const}$), знайдемо коефіцієнти $a(t)$ і $b(t)$:

$$h'(t,0) = a(t) = h(t),$$

$$h'(t,\delta) = a(t) + b(t)\delta = h_b \rightarrow b(t) = \frac{h_b - h(t)}{\delta}.$$

Отже, при відомих граничних умовах, концентрація як функція часу і відстані до електрода має наступний вигляд:

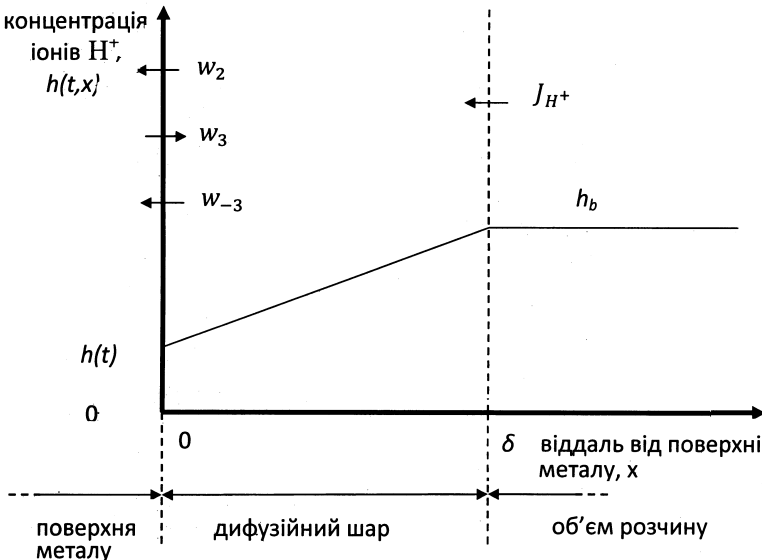


Рис. 1. Розподіл концентрації іонів гідрогену в дифузійному шарі та потоки H^+ на його межах.

$$h'(t,x) = h(t) + \frac{h_b - h(t)}{\delta} x.$$

Проінтегруємо рівняння (4) в межах дифузійного шару $0 \leq x \leq \delta$:

$$\begin{aligned} \int_0^\delta \frac{\partial h'(t,x)}{\partial t} dx &= \int_0^\delta -\frac{dJ}{dx} dx, \\ \frac{d}{dt} \int_0^\delta \left(h(t) + \frac{h_b - h(t)}{\delta} x \right) dx &= \frac{d}{dt} \left(h(t)x + \frac{h_b - h(t)}{\delta} \frac{x^2}{2} \right) \Big|_0^\delta = \frac{d}{dt} \left(h(t)\delta + \frac{\delta}{2} (h_b - h(t)) \right) = \\ &= \frac{d}{dt} \frac{\delta}{2} (h(t) + h_b) = \frac{\delta}{2} \frac{dh}{dt} = J|_{x=0} - J|_{x=\delta}, \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{2}{\delta} (J|_{x=0} - J|_{x=\delta}). \end{aligned}$$

Потік іонів гідрогену на межі електрод—дифузійний шар визначається гетерогенними процесами (2), (2') і (3):

$$J|_{x=0} = -w_2 + n(w_3 - w_{-3}).$$

На межі між дифузійним шаром і об'ємом розчину потік іонів гідрогену зумовлений дифузиею, конвекцією і міграцією. Конвективним потоком у межах дифузійного шару нехтуємо, а внаслідок наявності індиферентного електроліту міг-

раційним потоком іонів гідрогену також можна знехтувати:

$$J|_{x=\delta} = J_{\text{диф}} = -D \frac{dh'(t,x)}{dx} = -D \frac{h_b - h(t)}{\delta}.$$

Таким чином, зміну з часом об'ємної концентрації іонів гідрогену біля поверхні електрода можна описати рівнянням:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_b - h) - w_2 + n(w_3 - w_{-3}) \right),$$

де D — коефіцієнт дифузії іонів гідрогену, $\text{м}^2/\text{с}$; h_b — концентрація іонів водню в об'ємі розчину, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Використовуючи для описання ПЕШ модель Гельмгольца (дифузна частина ПЕШ відсутня, розподіл потенціалу лінійний (рис. 2), рівняння матеріального балансу для густини заряду можна записати як

$$\frac{dq}{dt} = i_k - i_a, \quad (5)$$

де i_a , i_k — густини анодного і катодного струмів, зумовлені протіканням процесів (1)–(3).

Рівняння (5) показує, що в досліджуваній хімічній гетерогенній системі поверхнева густина заряду на металі q може змінюватися внаслідок неспівпадання анодного та катодного струмів, зумовлених електрохімічними стадіями (1)–(3).

Якщо вважати, що скачок потенціалу в

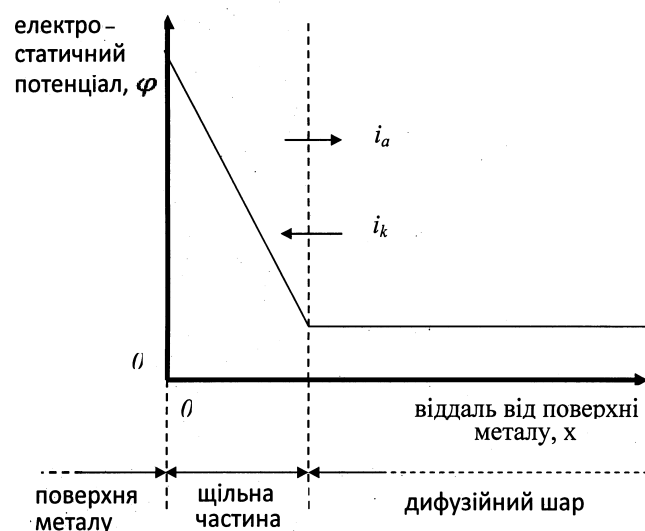


Рис. 2. Розподіл потенціалу (для позитивно зарядженої поверхні металу) та потоки заряду, зумовлені анодними і катодними електрохімічними процесами в ПЕШ.

ПЕШ однозначно визначається зарядом однієї з обкладок ($q = C_d U$), рівняння балансу заряду (5) набуде вигляду:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dU} \right) \frac{dU}{dt} = C_d \frac{dU}{dt} = i_k - i_a = -F(nw_1 - w_2 + n(w_3 - w_{-3})),$$

де C_d — відношення диференціальної електричної ємності ПЕШ до площі поверхні металу; U — різниця потенціалів між металічною поверхнею і адсорбційним Гельмгольцевим шаром ПЕШ.

Таким чином, математична модель розглянутої системи являє собою систему трьох диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} B \frac{d\theta}{dt} = w_3 - w_{-3}, \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{D}{\delta} (h_b - h) - w_2 + n(w_3 - w_{-3}) \right], \\ C_d \frac{dU}{dt} = i_k - i_a = -F(nw_1 - w_2 + n(w_3 - w_{-3})), \end{cases} \quad (6)$$

де $w_1 = k_1 \exp((1-\alpha_1) \frac{nF}{RT} U) (1-\theta)$;

$w_2 = k_2 \exp(-\alpha_2 \frac{F}{RT} U) (1-\theta) h$;

$w_3 = k_3 \exp((1-\alpha_3) \frac{nF}{RT} U) \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta)$;

$w_{-3} = k_{-3} \exp(-\alpha_3 \frac{nF}{RT} U) \exp(-\beta_2 \theta) \theta h^n$,

w_1, w_2, w_3, w_{-3} — швидкості, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; k_1, k_2, k_3, k_{-3} — відповідно приведені константи швидкостей електрохімічного розчинення металу, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, об'єднаних реакцій відновлення (2) та (2'), $\text{м}/\text{с}$, електрохімічного утворення, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ і розчинення гідроксидної плівки, $\text{м}/\text{с}$; θ — ступінь заповнення поверхні електрода адсорбційною плівкою; h_b, h — концентрації іонів гідрогену в об'ємі розчину та біля поверхні електрода; U — стрибок потенціалу в подвійному електричному шарі (ПЕШ); C_d — диференціальна електрична ємність одиниці площі поверхні ПЕШ; D — коефіцієнт дифузії іонів гідрогену; B — максимальна поверхнева концентрація гідроксидної плівки; β_1, β_2 пропорційні відношенню середньої енергії притягання частинок гідроксидної плівки до їх середньої кінетичної енергії [23, 24]; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — коефіцієнти переносу.

АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ. В безрозмірних змінних $N=h/h_b$, $\Psi=FU/RT$, $\tau=3Dt/\delta^2$ система диференціальних рівнянь (6) набуде вигляду:

$$\begin{cases} \Omega_1 \equiv d\theta/d\tau = \bar{B}^{-1}(V_3 - V_{-3}), \\ \Omega_2 \equiv dN/d\tau = 1 - N - V_2 + n(V_3 - V_{-3}), \\ \Omega_3 \equiv d\Psi/d\tau = -c_d^{-1}(nV_1 - V_2 + n(V_3 - V_{-3})), \end{cases} \quad (7)$$

де $\bar{B} = \frac{2}{\delta} \frac{1}{h_b} B$; $c_d = \frac{2}{\delta} \frac{RT}{F^2 h_b} C_d$ — відповідні безрозмірні величини, а $V_k = \frac{\delta}{D h_b} w_k$, $V_1 = \bar{k}_1(1-\theta) \cdot \exp((1-\alpha_1)n\Psi)$; $V_2 = \bar{k}_2(1-\theta)N \cdot \exp(-\alpha_2\Psi)$, $V_3 = \bar{k}_3(1-\theta) \cdot \exp((1-\alpha_3)n\Psi) \cdot \exp(\beta_1\theta)$, $V_{-3} = \bar{k}_{-3} \cdot \theta N^n \exp(-\alpha_3 n\Psi) \exp(-\beta_2\theta)$ — безрозмірні швидкості; $\bar{k}_1 = \frac{\delta}{D h_b} k_1$; $\bar{k}_2 = \frac{\delta}{D} k_2$; $\bar{k}_3 = \frac{\delta}{D h_b} k_3$, $\bar{k}_{-3} = \frac{\delta h_b^{n-1}}{D} k_{-3}$ — безрозмірні константи швидкостей електрохімічних реакцій.

Поведінку системи можна дослідити за допомогою аналізу системи диференціальних рівнянь, використовуючи лінійну теорію стійкості і біфуркаційний аналіз.

У стаціонарному стані система (7) набуває наступного вигляду:

$$\begin{cases} \bar{B}^{-1}(V_3 - V_{-3}) = 0 \\ 1 - N_S - V_2 + n(V_3 - V_{-3}) = 0 \\ -c_d^{-1}(nV_1 - V_2 + n(V_3 - V_{-3})) = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} V_3 = V_{-3} \\ V_2 = 1 - N_S \\ V_1 = V_2 / n. \end{cases} \quad (8)$$

Розглянемо поведінку системи диференціальних рівнянь (7) після малих збурень x, y, z змінних величин зі стаціонарного стану θ_S, N_S, Ψ_S , тобто $\theta = \theta_S + x$, $N = N_S + y$, $\Psi = \Psi_S + z$. Незначні збурення можна описати лінеаризованою системою (9), яка отримується з (7) розкладом правих частин рівнянь Ω_1, Ω_2 і Ω_3 у ряд Тейлора:

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Коефіцієнти лінеаризації є елементами функціональної матриці Якобі J і мають вигляд:

$$a_{11} = \bar{B}^{-1} V_3 \left(\frac{-1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right), \quad a_{12} = \frac{\bar{B}^{-1} n}{N_S} V_3,$$

$$a_{13} = \bar{B}^{-1} n V_3, \quad a_{21} = \frac{1-N_S}{1-\theta_S} + n V_3 \left(-\frac{1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right), \quad a_{22} = -1 - \frac{1-N_S}{N_S} - n^2 \frac{V_3}{N_S}, \quad a_{23} = a_2(1-N_S) + n^2 V_3, \\ a_{31} = -n c_d^{-1} V_3 \left(-\frac{1}{1-\theta_S} - \frac{1}{\theta_S} + \beta_1 + \beta_2 \right), \quad a_{32} = \frac{c_d^{-1}}{N_S} (1-N_S + n^2 V_3), \quad a_{33} = -c_d^{-1} ((1-N_S)(n(1-\alpha_1) + \alpha_2) + n^2 V_3).$$

Завдяки лінійності, СДР (9) допускає розв'язки у вигляді нормальних мод: $x = x_0 e^{\omega\tau}$, $y = y_0 e^{\omega\tau}$, $z = z_0 e^{\omega\tau}$. Підставляючи ці вирази у (9), одержимо однорідну систему лінійних рівнянь відносно коефіцієнтів x_0, y_0, z_0 . Ненульові розв'язки такої системи можливі за умови:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \text{або} \\ \omega^3 + p\omega^2 + q\omega + s = 0, \quad (10)$$

де коефіцієнти характеристичного рівняння (10) визначаються із співвідношень:

$$p = -\text{Tr}J|_S = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ q = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \\ s = -\text{Det}J|_S = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Для реалізації стійкого стаціонарного стану всі власні значення ω повинні мати від'ємні дійсні частини: $\text{Re}(\omega) < 0$. Згідно з критерієм Рауса-Гурвіца, необхідною і достатньою умовою для цього є те, щоб всі головні мінори матриці Гурвіца, яка має наступний вигляд:

$$\begin{pmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix}, \quad \text{були позитивними:} \\ \Delta_1 = p > 0, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} p & 1 \\ s & q \end{vmatrix} > 0, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{vmatrix} > 0.$$

Враховуючи, що $\Delta_3 = \Delta_2 s$, маємо:

$$p > 0, \quad pq - s > 0, \quad s > 0.$$

Межею областей з одним дійсним коренем і з трьома дійсними коренями є поверхня, яка

задається співвідношенням:

$$\Delta \equiv -p^2q^2 + 4p^3s + 4q^3 - 18qps + 27s^2 = 0.$$

Якщо виконується критерій Рауса–Гурвіца і $\Delta < 0$ — всі корені ХР дійсні і стан системи є стійкий вузол; якщо ж $\Delta > 0$, то є один дійсний і два комплексних спряжених корені, а тип стаціонарного стану в системі — стійкий фокус.

Порушення критерію Рауса–Гурвіца призводить до виникнення нестійких стаціонарних станів таких типів:

– нестійкий вузол, якщо $p < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$, $\Delta < 0$ (ХР має три додатних дійсних корені);

– нестійкий фокус, якщо $p < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$, $\Delta < 0$ (ХР має один позитивний дійсний корінь і два комплексно-спряжені корені з додатними дійсними частинами);

– сідло зі стійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta < 0$ і $s < 0$, $p < 0$, $\Delta_2 > 0$ або $p \geq 0$ (всі корені ХР дійсні, але мають різні знаки);

– сідло із нестійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s > 0$, $p > 0$, $\Delta_2 < 0$ або $p \leq 0$ (всі корені ХР дійсні, але мають різні знаки);

– сідло-фокус зі стійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s < 0$, $p < 0$, $\Delta_2 > 0$ або $p \geq 0$ (один із коренів ХР дійсний, а інші комплексно-спряжені, причому їх дійсна частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня);

– сідло-фокус із нестійкою сепаратрисною поверхнею, якщо $\Delta > 0$ і $s > 0$, $p > 0$, $\Delta_2 < 0$ або $p \leq 0$ (один із коренів ХР дійсний, а інші комплексно-спряжені, причому їх дійсна частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня).

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (дійсна, статична біфуркація) є рівність визначника матриці Якобі нулю в стаціонарному стані ($s = 0$).

Зв'язок між параметрами системи, при яких здійснюється статична біфуркація, знайдемо, задаючи їх як неявні функції із рівнянь:

$$\Omega_1(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv 1 - NV_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_3(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv nV_1(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) = 0,$$

$$\Omega_4(\theta_S, N_S, \psi_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{31}a_{12}a_{23} + a_{21}a_{32}a_{13} -$$

$$- a_{31}a_{22}a_{13} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{21}a_{12}a_{33} = 0. \quad (11)$$

Розв'язавши систему рівнянь (11) за допомогою програми MathCAD і змінюючи значення параметра β_1 , можна побудувати діаграму статичної біфуркації в параметричному просторі $\bar{k}_2$ — β_1 (рис. 3).

На рис. 4 зображена діаграма біфуркації сідло—вузол у просторі параметрів системи $\bar{k}_2$ — k_1 , яку можна одержати, змінюючи значення приведеної константи швидкості k_1 .

Розрахунки здійснені для таких значень параметрів системи: $n=1$, $\delta=10^{-5}$ м, $D=2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $B=4 \cdot 10^{-5}$ моль/м², $C_d=0.25$ Ф/м², $T=298$ К, $R=$

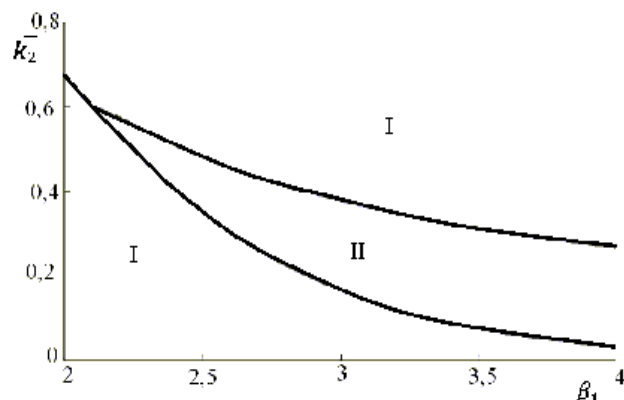


Рис. 3. Діаграма статичної біфуркації в параметричному просторі $\bar{k}_2$ — β_1 . Крива статичної біфуркації розділяє області одного стаціонарного стану (I) і трьох стаціонарних станів (II). Значення констант: $k_1=10^{-2}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-3}$, $h_b=10^2$.

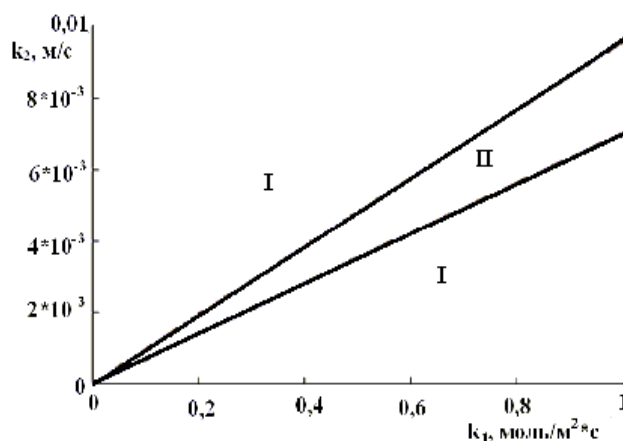


Рис. 4. Діаграма статичної біфуркації в просторі параметрів системи $\bar{k}_2$ — k_1 ($k_3=10^{-3}$ моль/м²·с, $k_{-3}=10^5$ м/с, $\beta_1=\beta_2=2.5$, $h_b=10^2$ моль/м³).

$= 8.31$ Дж/моль $\cdot$ К, $F = 96480$ Кл/моль, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.5$, $\beta_1 = \beta_2$. Стационарний стан, в який переходить система, визначається початковими умовами. Для значень параметрів, взятих з області II (рис. 3), має місце множинність стаціонарних станів і реалізується один з двох стійких стаціонарних станів (один стаціонарний стан нестійкий). Наприклад, для $\bar{k}_2 = 0.4$, $\beta_1 = \beta_2 = 2.5$ можливі такі стаціонарні стани системи: $\theta_S = 0.137$, $N_S = 0.681$, $\psi_S = -0.607$ і $\theta_S = 0.846$, $N_S = 0.933$, $\psi_S = -0.292$. А в області I (рис. 1), наприклад, для $\bar{k}_2 = 0.5$, $\beta_1 = \beta_2 = 2.5$, реалізується один стаціонарний стан: $\theta_S = 0.900$, $N_S = 0.951$, $\psi_S = -0.05$.

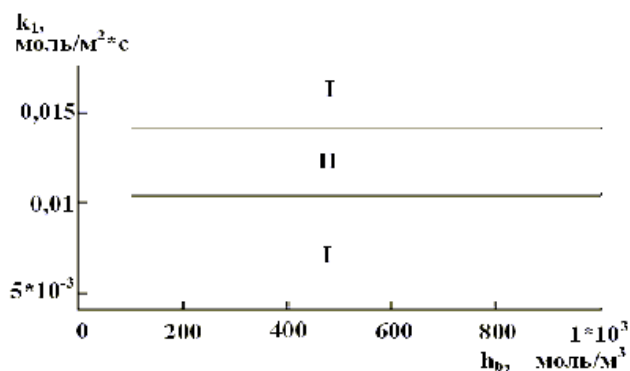


Рис. 5. Діаграма статичної біфуркації в просторі параметрів системи $\bar{k}_1 - h_b$ ($k_2 = 10^{-4}$, $k_3 = 10^{-4}$, $k_4 = 10^{-5}$, $\beta_1 = \beta_2 = 2.5$).

Щоб побудувати діаграму статичної біфуркації в площині параметрів системи $k_1 - h_b$ (рис. 5), необхідно розв'язати систему (12) при різних значеннях об'ємної концентрації іонів гідрогену:

$$\begin{cases} \Omega_1(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv 1 - N - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_3(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv nV_1(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) - V_2(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) = 0, \\ \Omega_4(\theta_S, N_S, \psi_S, k_1) \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{31}a_{12}a_{23} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{21}a_{12}a_{33} = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Необхідною і достатньою умовою реалізації біфуркації Хопфа для триваріантної системи є: $\Delta > 0$, $s > 0$, $p > 0$ і $pq - s = 0$.

Для досліджуваної системи аналітично не вдалося визначити значення параметрів, при яких

можливе виникнення періодичних розв'язків.

Вважаючи, що скачок потенціалу в ПЕШ при розчиненні металу залишається постійним, СДР, яка описує процес, спрощується до наступного вигляду:

$$\begin{cases} \Omega_1 \equiv d\theta/d\tau = B^{-1}(V_3 - V_{-3}) \\ \Omega_2 \equiv dN/d\tau = 1 - N - V_2 + n(V_3 - V_{-3}). \end{cases}$$

Статична біфуркація для такої системи настає при:

$$\text{Det} J|_S = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{і} \quad \text{Tr} J|_S = a_{11} + a_{22} < 0.$$

Біфуркаційні значення параметрів системи є коренями наступної системи рівнянь і нерівностей:

$$\begin{cases} \Omega_1(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv V_3(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) - V_{-3}(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) = 0, \\ \Omega_2(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv 1 - N - V_2(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) = 0, \\ \Omega_3(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0, \\ \Omega_4(\theta_S, N_S, \bar{k}_2) \equiv a_{11} + a_{22} < 0. \end{cases} \quad (13)$$

Розв'язуючи систему (13) при різних значеннях параметра β_1 , можна побудувати діаграму біфуркації сідло—вузол в параметричному просторі $\bar{k}_2 - \beta_1$ (рис. 6). Якщо процес розчинення металу провести електрохімічно (в системі металічний електрод / підкислений розчин солі металу / водневий електрод), то знайдений області множинності відповідає гістерезис на вольт-амперній кривій (рис. 7). Аналогічну криву можна було б побудувати і для хімічної системи, вибравши в

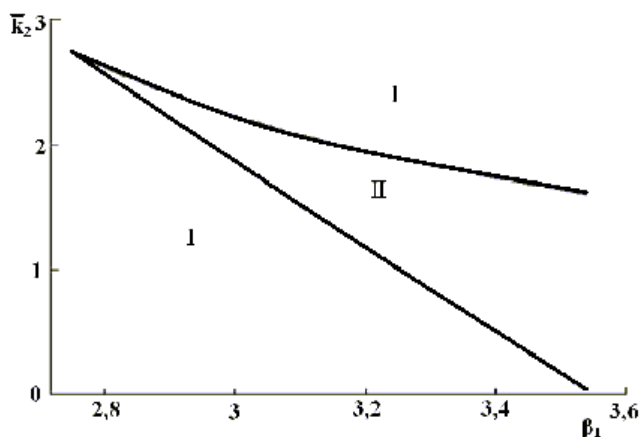


Рис. 6. Діаграма статичної біфуркації в координатах $\bar{k}_2 - \beta_1$ ($k_1 = 10^{-2}$, $k_3 = 10^{-4}$, $k_4 = 10^{-5}$).

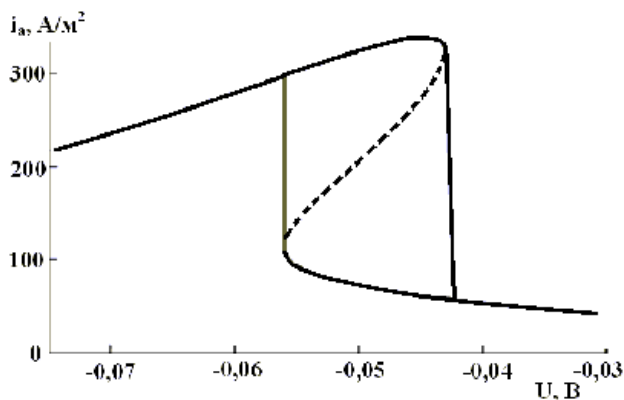


Рис. 7. Вольт-амперна крива ($k_1=10^{-2}$, $k_2=3 \cdot 10^{-3}$, $k_3=10^{-4}$, $k_4=10^{-5}$, $\beta_1=\beta_2=3.2$).

якості параметра концентрацію пасиватора (від якої залежить потенціал металічної поверхні).

Розрахунки здійснювали, використовуючи наступні значення параметрів системи: $n=1$, $\delta=10^{-6}$ м, $D=2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $B=4 \cdot 10^{-5}$ моль/м², $C_d=0.25$ Ф/м², $T=298$ К, $R=8.31$ Дж/моль·К, $F=96480$ Кл/моль, $h_b=10^2$ моль/м³, $\psi=-2B$, $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=0.5$, $\beta_1=\beta_2$.

При збільшенні потенціалу електрода (потенціалу металічної поверхні), регуляторна точка (точка стійкого стану, в який потрапляє система) рухається по верхній вітці стійкого стаціонарного стану (пунктирною кривою відображена вітка нестійкого стаціонарного стану) і після досягнення сингулярної точки стрибкоподібно переміщується на нижню вітку стійкого стаціонарного стану (перший вертикальний злам i_a — U -кривої). В напрямку зменшення потенціалу електрода (металічної поверхні) регуляторна точка додержується нижньої вітки стійкого стаціонарного стану і, після точки повороту, стрибкоподібно переміщується на верхню вітку стійкого стаціонарного стану (другий вертикальний злам кривої). Іншими словами, існування гістерезису буде проявлятися як неспівпадання точки переходу (значення Фладе-потенціалу) із активного в пасивний стан при збільшенні потенціалу електрода в ПЕШ і точки зворотного переходу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ І ВИСНОВКИ. Представлену математичну модель можна використовувати для опису та пояснення поведінки хімічних кородуючих систем, в яких процес розчинення металу інгібується утворенням на його поверхні тонкої гідроксидної (оксидної)

пасивуючої плівки.

Одним із свідчень того, що хемосорбована плівка саме гідроксидна (оксидна), а не сольова, є приблизний збіг експериментального значення потенціалу пасивації (Фладе-потенціалу) з теоретичним (термодинамічним) значенням потенціалу гідроксидного (оксидного) електрода, якому відповідає сумарна електродна реакція (3). Наприклад, експериментальні значення потенціалу пасивації (в стандартних умовах) задовільно узгоджуються зі стандартними електродними потенціалами для електродів $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$, Hg/HgO , $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ і $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ [1].

Другим підтвердженням гідроксидної пасивації є виконання рівняння Нернста ($E=E_0 - 0.059\text{pH}$) для Фладе-потенціалу (який отожднюється з потенціалом оксидного/гідроксидного електрода другого роду), причому потенціал електрода вимірюється при стандартній температурі. Залежність потенціалу початку утворення гідроксидних шарів (піку на вольт-амперній кривій рис. 8) від pH, яка описується рівнянням Нернста, була отримана для Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Cr та Ti [1].

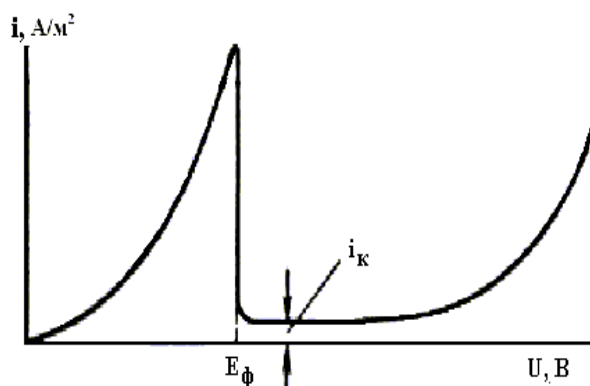


Рис. 8. Характерний вигляд кривої густини струму—напруга, що відповідає переходу металу із активного в пасивний стан (i_k — корозійна густина струму в пасивній області, E_ϕ — Фладе-потенціал).

Для хімічного розчинення металу, яке супроводжується гідроксидною пасивацією, необхідна присутність у розчині пасиватора, значення окисно-відновного потенціалу якого більше (співрозмірне) зі значенням потенціалу відповідного оксидного (гідроксидного) електрода за даних умов. Так, наприклад, пасивація заліза концентрованою азотною кислотою, розчинами хро-

матів, нітритів, молібдатів, вольфраматів, фератів або пертехнатів і анодна пасивація характеризуються однаковим Фладе-потенціалом, що свідчить про принципову схожість пасивної плівки в усіх цих випадках [9].

Аналіз математичної моделі показав, що адсорбційна кінетика стадії пасивації може бути причиною виникнення монотонної нестійкості, що буде супроводжуватися неспівпаданням Фладе-потенціалу пасивації і потенціалу депасивації. Складність модельних рівнянь не дозволила аналітично оцінити можливість виникнення коливань у системі такого типу.

РЕЗЮМЕ. Исследовано поведение химических систем с растворением металла в условиях гидроксидной пассивации. В рамках линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что модельные уравнения системы при определенных условиях указывают на существование множественности стационарных состояний, причиной которых являются особенности кинетики стадии образования-растворения двухмерной адсорбционной пленки на поверхности металла. Построены диаграммы статической бифуркации в плоскости разных параметров системы, которые отделяют область множественности от области существования устойчивых стационарных состояний.

SUMMARY. An investigation of chemical systems behavior with dissolution of metal in hydroxide passivation condition was realized. Analysis of model equations by linear stability theory and bifurcation analysis showed that in the system under certain conditions can be realized steady state multiplicity the cause of which is the stage kinetics of formation-dissolution two-dimensional adsorption film on surface of dissolution metal. Static bifurcation diagrams in the various system parameters plane, separating the region of multiplicity from the region of stable steady state were built.

ЛІТЕРАТУРА

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. -М.: Химия, 1967.

2. Griffin G.L. // J. Electrochem. Soc. -1984. -**131**, № 1. -Р. 18—21.
3. Нечипорук В.В., Юзькова В.Д., Ткачук М.М. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2006. -Вип. 307. -С. 125—129.
4. Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д. // Электрохимия. -2007. -**43**, № 9. -С. 1103—1110.
5. Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., Ткачук М.М. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 10. -С. 103—108.
6. Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Хованець Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 401. -С. 211—213.
7. Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В. // Матеріали III міжнарод. конф. "Сучасні проблеми фізичної хімії". -Донецьк, 2007. -С. 183—184.
8. Нечипорук В.В., Юзькова В.Д., Ткачук М.М. // Фіз.-хім. мех. мат. -2008. -**1**, № 7. -С. 67—70.
9. Моляко М.А., Чалова О.Б. Коррозия металлов. Учебное пособие. -Уфа, 2008.
10. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. -Ленинград: Химия, 1989.
11. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования / Пер. с англ. -М.: Мир, 1980.
12. Малахов А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии. -М.: Высш. шк., 1978.
13. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.: Металлургия, 1976.
14. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. -М.: Химия, 1975.
15. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. -М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2002.
16. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
17. Флорианович Г.М. Дис. ... докт. хим. наук. -М., 1984.
18. Щукин В.Б. Дис. ... канд. хим. наук. -Воронеж, 2010.
19. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 1. -С. 79—93.
20. Вигдорович В.И. // Коррозия: материалы, защита. -2007. -№ 9. -С. 1—7.
21. Колотыркин Я.М. // Электрохимия. -1972. -**8**. -С. 1725—1730.
22. Кузнецов Ю.И. // Журн. прикл. химии. 1990. -**63**, №5. -С. 1042—1049.
23. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. acta. -1985. -**30**, №. 10. -Р. 1277—1284.
24. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surface Science. -1984. -**137**. -Р. 151—166.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

Надійшла 13.09.2011

УДК 541.64

Л.О.Вретік, О.А.Ніколаєва, В.В.Загній, Л.М.Гуменюк, В.Г.Сиром'ятніков

ОСОБЛИВОСТІ ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДЕЯКИХ ДИМЕТАКРИЛОЇЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

Досліджено реакції кополімеризації нових біфункціональних мономерів — (мет)акриламідофеніл(мет)акрилатів зі стиролом у розчині ДМФА. При відносно невеликих ступенях конверсії (до ~30 % мас.) та при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші радикальна кополімеризація таких мономерів з різноактивними метакрилатним та метакриламідним подвійними зв'язками проходить лише за участі метакрилатних груп. При цьому утворюються розчинні полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами. Для одного з них — (4'-метакриламідо)феніл-4-метакрилоїлоксибензоату знайдено константи кополімеризації та розраховано параметри Q та e .

ВСТУП. У серії робіт [1—4] нами було запропоновано селективну полімеризацію біфункціональних мономерів — мономерів з двома різноактивними подвійними зв'язками — як новий підхід до створення фоточутливих полімерів. На початковій стадії їх радикальної полімеризації головний ланцюг формується за рахунок більш активного подвійного зв'язку, а менш активні залишаються вільними для подальших перетворень. У шарі полімерів, одержаних селективною гомополімеризацією диметакрилоїльних похідних амінофенолів та амінонафтолів [3, 4], під дією поляризованого УФ-світла можна наводити фотоіндуковану анізотропію полімерної поверхні, яка потім фіксується фотополімеризацією вільних метакрилоїльних груп. У роботі [5] нами показано, що змінюючи склад кополімерів біфункціонального мономера (4-метакриламідо)фенілметакрилату з флуоровмісними мономерами 2,2,3,3-тетрафлуоропропілметакрилатом та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилатом, можна легко регулювати кут переднахилу рідкого кристалу щодо полімерної поверхні, створеної з одержуваних кополімерів. На жаль, кополімеризаційна здатність нових диметакрилоїлвмісних мономерів досі систематично не вивчалась.

Попередній аналіз наукових публікацій показує, що монофункціональні арил(мет)акрилати легко кополімеризуються з більшістю з відомих мономерів, такими, як етилен та бутадієн [6]. Є численні дані [7] про кополімеризацію заміщених феніл(мет)акрилатів зі стиролом, акри-

лонітрилом і метилметакрилатом.

Відмічено, що реакційна здатність мономерів по відношенню до стирольного радикалу ($1/r_1$) визначається полярними (σ) і резонансними (E_R) ефектами замісників і задовільно описується модифікованим рівнянням Гаммета [8]: $\lg(1/r_1) = \rho\sigma + \gamma E_R$, при $\rho = 0.21$, $\gamma = 1.0$. Низькі значення констант кополімеризації r_1 і r_2 свідчать про схильність арилметакрилатів до чергування при кополімеризації зі стиролом. Електроно-донорні замісники у фенілметакрилатах знижують значення полярності (e_2), електроноакцепторні, особливо в пара-положенні, збільшують його, при цьому частоти валентних коливань груп $-C=C-$ і $C=O$ зменшуються [9].

При кополімеризації з метилметакрилатом *o*-метакрилоїлоксибензойна кислота (M_1), як і *n*-фенілазофенілметакрилат, переважає в кополімерах ($r_1 = 1.22$, $r_2 = 0.74$). При збільшенні вмісту *o*-метакрилоїлоксибензойної кислоти швидкість кополімеризації знижується [10]. При кополімеризації фенілметакрилату з метакриловою кислотою [11] у бензолі було отримано $r_1 = 0.40$ і $r_2 = 0.52$, а в суміші ДМФА—бензол $r_1 = 0.21$ і $r_2 = 1.52$, що свідчить про зниження реакційної здатності метакрилової кислоти у присутності ДМФА, а для фенілметакрилату реакційна здатність зростає, що, на думку авторів, пов'язано із комплексоутворенням.

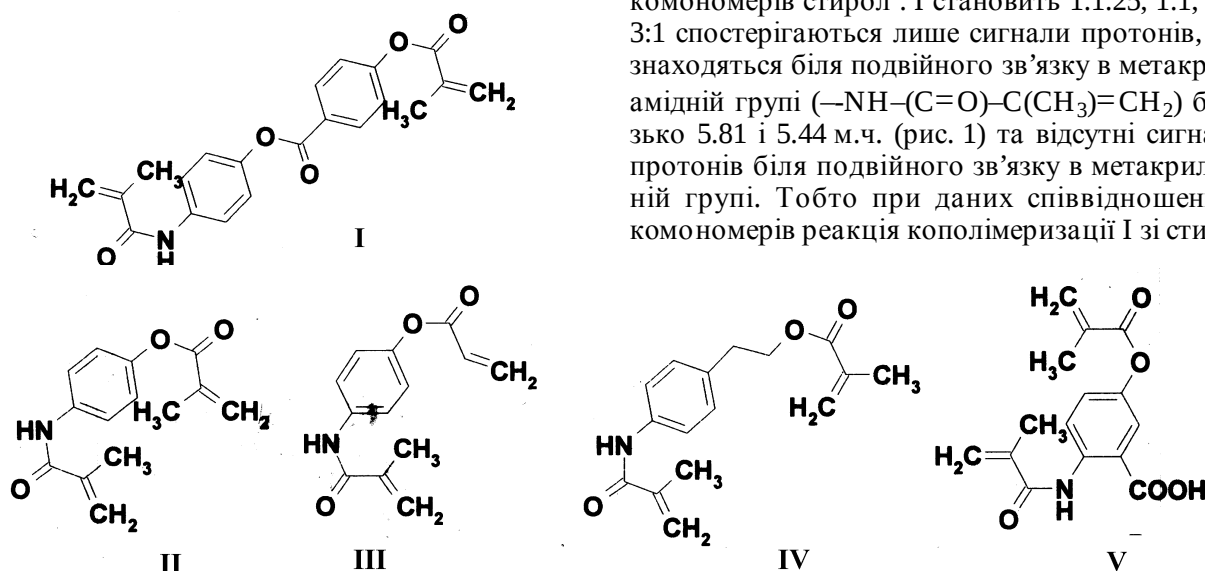
У роботі [12] наведено дані щодо термокополімеризації пара- і мета-фенілендіакрилатів зі стиролом. На початковій стадії відбувається

утворення кополімеру з бічними акрилатними групами, які потім реагують зі стирилом з утворенням зшитого кополімеру, що виділяється з реакційної суміші у вигляді гелю. Для початкової стадії кополімеризації *n*-фенілендіакрилату із стирилом розраховані константи кополімеризації та параметри Q та e в бензолі та ТГФ. Показано, що параметри r_1 , r_2 , Q та e залежать від природи розчинника. Так, для ТГФ $r_1 = 0.35 \pm 0.06$, $r_2 = 0.21 \pm 0.07$, $Q = 0.79$ та $e = 0.82$. Для бензолу $r_1 = 0.30 \pm 0.08$; $r_2 = 0.35 \pm 0.09$, $Q = 1.00$ та $e = 0.70$. Орто-фенілендіакрилат зі стирилом утворює незшитий кополімер ступінчастої структури за рахунок циклополімеризації. Мінімальні значення фактора полярності (e_2) одержані для орто-ізомера.

У даній роботі представлено дослідження кополімеризації диметакрилоїлвмісного мономеру (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїл-оксисензоату (I) зі стирилом, а також диметакрилоїлних мономерів II—V у розчині ДМФА в умовах ініційованої радикальної полімеризації (схема).

Нами вирішувались наступні завдання:

1. Перевірити принципову можливість одержання органорозчинних кополімерів сполук I та II зі стирилом ($Q = 1.00$, $e = -0.8$), а також біфункціональних мономерів, що містять: фенілакрилатну групу замість фенілметакрилатної — мономер III; алкілметакрилатну групу замість фенілметакрилатної — мономер IV; додаткову електроноакцепторну COOH -групу — мономер V.



2. Розрахувати параметри кополімеризації для пари стирил (M_1): (I)(M_2), а також параметри e_2 , Q_2 та виявити можливий вплив структурних факторів на зміну цих параметрів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Мономери I—V є твердими безбарвними речовинами, одержуються в одну, дві або три стадії. Очистку здійснювали перекристалізацією із петролейного етеру, бензолу, толуолу або суміші толуол—гексан у присутності силікагелю; в етиловому спирті. Універсальним розчинником для всіх синтезованих сполук є диметилформамід (ДМФА). Синтезовані сполуки ідентифіковані та охарактеризовані за даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії.

Враховуючи необхідність введення нових синтезованих мономерів у полімерні системи та відсутність відомостей про їх кополімеризаційні параметри в літературі, нами було вивчено їх реакційну здатність у процесі кополімеризації зі стирилом. Кополімеризація зі стирилом мономеру II була досліджена та описана раніше [13]. Тому для подальших дослідів було обрано мономер I як найбільш перспективний з точки зору практичного застосування.

Кополімеризацію біфункціонального мономеру I зі стирилом проводили у розчині ДМФА, обираючи мольні співвідношення стирил : мономер 1:2, 1:1.25, 1:1, 2:1, 3:1.

При аналізі ПМР-спектрів кополімерів I зі стирилом різного вихідного складу було знайдено, що в спектрах, де вихідне співвідношення комономерів стирил : I становить 1:1.25, 1:1, 2:1, 3:1 спостерігаються лише сигнали протонів, які знаходяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі ($-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) близько 5.81 і 5.44 м.ч. (рис. 1) та відсутні сигнали протонів біля подвійного зв'язку в метакрилатній групі. Тобто при даних співвідношеннях комономерів реакція кополімеризації I зі стири-

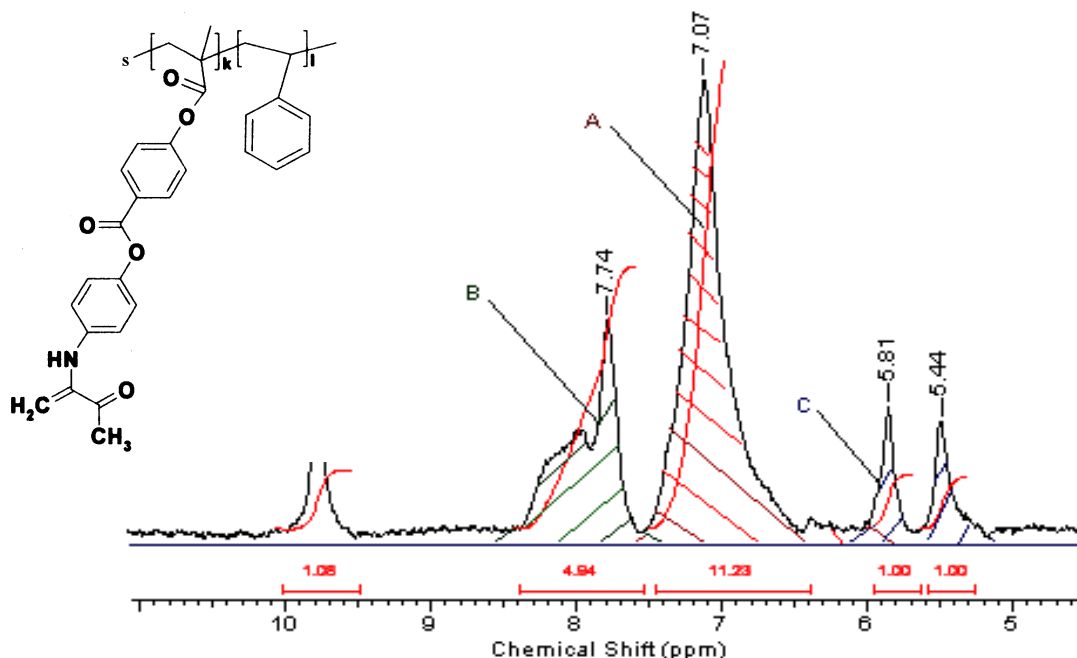


Рис. 1. Фрагмент ^1H ЯМР спектра (400 МГц, розчинник $\text{DMSO-}d_6$, ТМС — внутрішній стандарт) кополімеру стирол : мономер І при вихідному мольному співвідношенні комономерів 1:1.

лом проходить лише по метакрилатному подвійному зв'язку ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), а подвійний зв'язок в метакриламідному фрагменті молекули залишається незадіяним, тобто мономер полімеризується селективно.

При співвідношенні комономерів стирол : І = 1:2 у спектрі присутні сигнали протонів, що розташовані біля подвійного зв'язку як в метакриламідній, так і в метакрилатній групах у співвідношенні 1:0.65, тобто вільні метакриламідні групи у кополімері знаходяться у надлишку.

Для перевірки можливості селективного протікання реакцій кополімеризації інших одержаних мономерів було проведено аналогічні дослідження. Мономери І, ІІІ—V вводили в реакцію кополімеризації зі стиролом у розчині ДМФА у співвідношенні стирол:мономер = 2:1, при сумарній концентрації комономерів 0.6 моль/л та концентрації ініціатора ДАК 0.005 моль/л (табл. 1). Одержані кополімери переосажували, ретельно промивали ізопропіловим спиртом для видалення залишків мономеру та після висушування знімали ПМР-спектри. Фрагмент спектра кополімеру сполуки ІІ наведено на рис. 2.

Відсоткове співвідношення вільних подвійних зв'язків у метакриламідних та метакрилат-

Т а б л и ц я 1

Відсоткове співвідношення вільних подвійних зв'язків у метакриламідних та метакрилатних фрагментах (х:у) в кополімерах сполук І—V зі стиролом, розраховане за даними ^1H ЯМР спектроскопії

Вихідне мольне співвідношення комономерів	Конверсія, %	τ^* , хв	х:у
Стирол : І (2:1)	18	60	100:5
Стирол : ІІ (2:1)	24	65	100:10
Стирол : ІІІ (2:1)	17	40	100:20
Стирол : ІV (2:1)	28	60	100:17
Стирол : V (2:1)	33	33	100:100

* Час полімеризації.

них фрагментах (х:у) в кополімерах сполук І—V зі стиролом розраховували за даними ^1H ЯМР спектроскопії через співставлення інтегральних інтенсивностей протонів $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-$ та $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ груп.

З табл. 1 видно, що для мономерів І—IV у ПМР-спектрах їх кополімерів зі стиролом при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші сигнали протонів, що знахо-

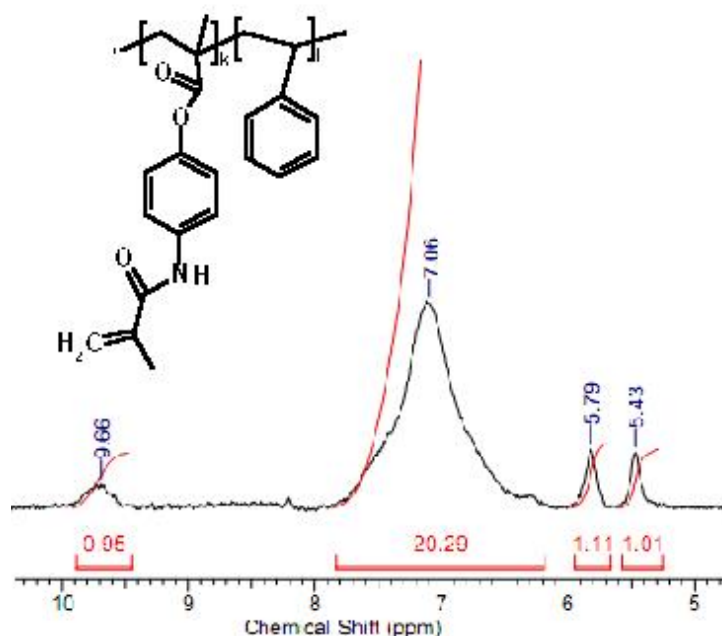


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР спектра (400 МГц, розчинник ДМСО- d_6 , ТМС — внутрішній стандарт) кополімеру стирол : мономер II при вихідному мольному співвідношенні комономерів 2:1.

дяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі, спостерігаються у більшій кількості. Отже, при відносно невеликих ступенях конверсії реакція радикальної кополімеризації біфункціональних мономерів II—IV зі стиролом у розчині ДМФА проходить переважно за участю метакрилатних груп — спостерігається селективність у реакції радикальної кополімеризації диметакрилоїльних мономерів з різноактивними подвійними зв'язками. Лише для мономера V селективність при кополімеризації зі стиролом не зафіксована — інтенсивність сигналів протонів $\text{CH}_2=\text{C}$ груп різного типу однакова.

При проведенні кополімеризації сполуки V з мономерами, які, на відміну від стиролу ($Q = 1$, $e = -0.8$), мають позитивне значення параметра полярності e — з метилметакрилатом ($Q = 0.74$, $e = 0.40$) та з метакриловою кислотою ($Q = 2.34$, $e = 0.65$), при двократному мольному надлишку останніх також не спостерігалася селективність. В усіх випадках утворювалися при достатньо високих ступенях конверсії (до 25 % мас.) незшиті полімерні продукти.

Для доведення факту утворення саме полімерних розчинних продуктів у випадку полімеризації для кополімерів на основі сполук III, IV та V визначено середньочислову (M_n) та середньомасову (M_w) молекулярні маси методом гел-проникної хроматографії, а також одержано криві молекулярно-масового розподілу. Значення цих параметрів для вищезазначених зразків наведені у табл. 2.

Усі ці дані показують, що утворюються полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами та широким ММР.

Нами визначено константи кополімеризації мономера I із стиролом за методом Файнмена–Росса [14]. Кополімеризацію проводили в умовах, що дозволяють співставити одержані результати з даними робіт [13, 15], в яких досліджувалась активність ациламіно- та імідо-заміщених фенілметакрилатів у реакції кополімеризації зі стиролом. Розраховані параметри кополімеризації для пари стирол (M_1) : (I)(M_2), а також параметри e_2 та Q_2 наведені у табл. 3 в порівнянні з аналогічними даними для незаміщеного фенілметакрилату (ФМА) [16], n -ацетиламінофенілметакрилату (n -ААФМА) [13] та n -сукцинімідофенілметакрилату (n -СІФМА) [15] та синтезованої нами модельної сполуки метил-4-метакрилоїлоксибензоату (n -МОБ).

Як видно з табл. 3, всі досліджені фенілметакрилати є більш активними в реакції кополімеризації, ніж стирол. Для мономера I відносна реакційна здатність ($1/r_1 = 4.00$) є близькою до значень $1/r_1$ n -ААФМА та n -СІФМА, що знаходяться в межах 2.81—4.76.

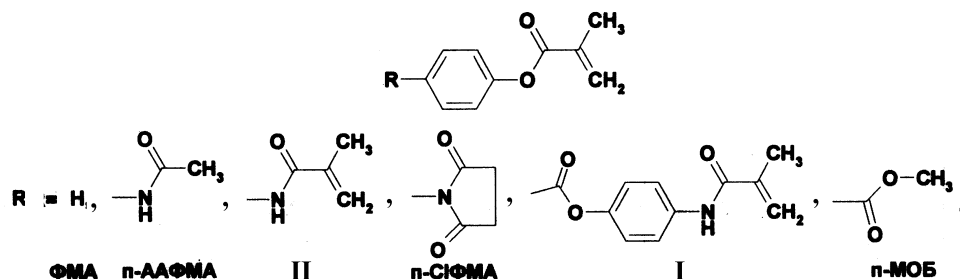
Розраховані константи кополімеризації $r_1 = 0.25$, $r_2 = 1.02$ свідчать про більшу активність мо-

Т а б л и ц я 2

Молекулярно-масові характеристики для зразків кополімерів мономерів III—V зі стиролом

Мономер	Вихід кополімера, %	Стирол : мономер	M_w	M_n	M_z	M_w/M_n
III	17	3:1	46000	22700	87600	2.03
IV	28	2:1	102500	26800	284700	3.82
V	36	2:1	42500	15500	103200	2.74

Т а б л и ц я 3

Параметри кополімеризації зі стиролом (M_1) фенілметакрилатів (M_2) будови

Мономер	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	e_2	Q_2	Замісник та константи Гаммета-Брауна (σ) [15]
ФМА*	—	—	—	—	0.62	0.46	H (0)
II*	0.14	0.18	0.025	7.14	1.13	1.53	—
n-ClФМА	0.21	0.40	0.084	4.76	0.77	1.33	
I	0.25	1.02	0.255	4.00	0.37	1.57	—
n-AAФМА**	0.29	1.23	0.360	2.81	0.22	1.54	NH(CO)CH ₃ (0.22)
n-МОБ	0.84	0.09	0.073	1.20	0.82	0.33	COOCH ₃ (0.68)

* За даними роботи [16]; ** параметри e_2 та Q_2 розраховані за наведеними у [13] значеннями r_1 та r_2 .

номера I у порівнянні зі стиролом. Макрорадикали із кінцевими ланками I та стиролу приєднують переважно мономер I ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$). Наслідком є те, що при всіх вихідних співвідношеннях мономерів кополімер є збагаченим ланками мономеру I. Аналогічно поводить раніше досліджений *n*-ацетиламінофенілметакрилат (*n*-ААФМА), для якого константи кополімеризації мають близькі до I значення: $r_1 = 0.29$, $r_2 = 1.23$. Важливо, що *n*-ААФМА не містить полімеризаційно-здатної метакриламідної групи. Тобто одержані нами значення констант кополімеризації для I можна вважати такими, що дійсно характеризують кополімеризаційну здатність тільки метакрилатного подвійного зв'язку в біфункціональному мономері I.

Співставлення одержаних значень r_1 , r_2 для заміщених фенілметакрилатів (табл. 3) дає підставу зробити висновок про те, що для досліджуваних *n*-заміщених фенілметакрилатів притаманне зростання значення r_2 та зниження схи-

льності до чергування: добуток $r_1 \cdot r_2$ закономірно зростає при переході від мономерів з найбільш електроноакцепторними замісниками у бензольному ядрі *n*-МОБ ($e_2 = 0.82$, $r_1 \cdot r_2 = 0.073$) та *n*-ClФМА ($e_2 = 0.77$, $r_1 \cdot r_2 = 0.084$) до мономеру I та *n*-ААФМА ($e_2 = 0.37$, $r_1 \cdot r_2 = 0.255$ та $e_2 = 0.22$, $r_1 \cdot r_2 = 0.360$ відповідно).

Одержане значення e_2 для мономеру I ($e_2 = 0.37$), як і для всіх раніше досліджених мономерів [13, 15], свідчить про значну електропозитивність їх подвійних зв'язків, що спричиняється, вочевидь, впливом електрофільних карбонільних груп. Однак на одержувані значення полярності e_2 суттєвий вплив має не лише електроноакцепторний вплив замісників у бензольному ядрі — суттєву роль відіграє їх резонансний вплив. Розраховане значення параметра Q_2 , що є мірою резонансної стабілізації, для мономеру I ($Q_2 = 1.57$) є високим у порівнянні з ФМА ($Q_2 = 0.46$) та *n*-МОБ ($Q_2 = 0.33$) та близьким до значень, одержаних для мономерів з метакрилімід-

ною/амідною групою *n*-СІФМА ($Q_2=1.33$), II ($Q_2=1.53$) та *n*-ААФМА ($Q_2=1.54$). На користь суттєвого резонансного впливу метакриламідних паразамісників може свідчити те, що закономірне збільшення параметра полярності e_2 із зростанням сігма-констант Гаммета–Брауна (σ^-) спостерігається лише в ряду ФМА ($\sigma^-=0$, $e_2=0.62$) < *n*-СІФМА ($\sigma^-=0.26$, $e_2=0.77$) < *n*-МОБ ($\sigma^-=0.68$, $e_2=0.82$). Для мономерів *n*-ААФМА ($\sigma^-=0.22$) та I розраховані значення e_2 0.22 та 0.37 є заниженими.

Методики синтезу мономерів II та III наведені в роботах [13, 17], мономери IV та V одержували за аналогічною методикою.

Синтез (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїлоксibenзоату I проводили у три стадії. Проміжну 4-метакрилоїлоксibenзоїну кислоту синтезували за реакцією Шоттен–Баумана, ацилюючи 4-гідроксibenзоїну кислоту метакрилхлоридом у водно-лужному розчині. Синтез другої проміжної речовини — 4-метакриламідфенолу — здійснювали ацилюванням 4-амінофенолу метакриловим ангідридом (молярне співвідношення реагентів 1:1 відповідно) у присутності каталізатора (сірчаної кислоти) та інгібітору полімеризації (фентіазину). Кінцевий продукт — (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїлоксibenзоат I одержували конденсацією 4-метакрилоїлоксibenзоїної кислоти та 4-метакриламідфенолу в розчині ТГФ у присутності екімолекулярної кількості діциклогексилкарбодііміду (ДЦГК). Вихід сполуки I 1.10 г (29 %), $T_{\text{топл}} = 145\text{—}146^\circ\text{C}$, $R_f=0.38\text{—}0.40$ (елюент бензол : гексан : ацетон = 7:6:3).

У ^1H ЯМР спектрі (400 мГц, ДМСО- d_6) мономера I наявні наступні сигнали: 9.74 (s, 1H, NH); 8.22 (d, 2H, Ar); 7.78 (d, 2H, Ar); 7.33 (d, 2H, Ar); 7.11 (d, 2H, Ar); 6.35 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5.89 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5.82 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 5.46 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 2.05 (s, 3H, CH_3); 1.99 (s, 3H, CH_3).

В ІЧ-спектрі присутні смуги, cm^{-1} : 3414 (N–H), 2928, 2850 (алкіл), 1740 (–CO– естер), 1660 (Амід I), 1624 (=CH₂), 1606 (фенілен), 1514 (Амід II), 1450 (фенілен), 1410 (арил), 1320 (феніл-N), 1266 (C–O), 1200 (C–O–C естер), 1162 (C–O–C естер), 1126 (C–O–C естер), 804 (1,4-фенілен), 756 (фенілен), 690 (арил), інші сигнали 1068, 1012, 876.

Кополімеризацію всіх мономерів для розрахунку констант кополімеризації зі стиролом

проводили за однаковою методикою у розчині ДМФА : концентрація мономерів 0.40 моль/л, концентрація ініціатора АІБН 0.0057 моль/л, температура $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Мольні співвідношення мономер : стирол становили — 2:1, 1.25:1, 1:1, 1:2, 1:3; час кополімеризації було підібрано таким чином, щоб вихід кополімеру складав не більше 10 % мас. від сумарної маси мономерів. Кополімери висаджували у десятикратний надлишок етилового спирту, переосаджували з малої кількості ДМФА у десятикратний надлишок етилового спирту. Висушували до постійної ваги у вакуум-сушильній шафі.

Середньочислову (M_n) та середньовагову (M_w) молекулярні маси визначали методом гел'проникної хроматографії за допомогою хроматографа Viscotek GPCmax VE2001 при 60°C з використанням ДМФА як елюента.

Розрахунок складу кополімерів проводили з використанням ПМР-спектрів одержаних кополімерів за схожими методиками. Для прикладу розглянемо розрахунок складу кополімеру мономера I зі стиролом. Для розрахунку співставляли інтегральну інтенсивність сигналу близько 7.07 м.ч. (рис. 1), що відповідає протонам одного ароматичного кільця мономера I (4H) та ароматичним протонам стиролу (5H, площа А); інтегральну інтенсивність сигналу близько 7.74 м.ч., що відповідає протонам другого ароматичного кільця мономера I (4H) (площа В) та інтегральні інтенсивності сигналів 5.81 і 5.44 м.ч. (площа С), що відповідають протонам (2H) у метакриламідному фрагменті $\text{CH}_2=\text{C}$ мономера I. Сигнали протонів метакрилатної $\text{CH}_2=\text{C}$ групи відсутні. Знаючи внесок в інтегральну інтенсивність одного протона в ароматичній частині мономера I, що дорівнює $B/4=4.94/4=1.24$, та в ароматичній частині стиролу, що дорівнює $(A-B)/5=(11.23-4.94)/5=1.26$, можемо визначити вміст ланок I у кополімері як $f_2=1.26/2.50=0.50$.

Константи кополімеризації розраховували за методом Файнмена–Росса [14], оскільки вихід кополімерів в усіх випадках був меншим за 10 % мас., графічним розв'язуванням рівняння:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2,$$

де $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$ — співвідношення мольних концентрацій мономерів у вихідній сумі-

ші (F) та у кополімері (f).

Використовуючи рівняння Алфрея–Прайса [18], знаючи константи кополімеризації r_1 і r_2 та приймаючи для стиролу: $e_1 = -0.8$, а $Q_1 = 1.0$ [19], розраховували e_2 і Q_2 :

$$e_2 = -0.8 + (-\ln(r_1 \cdot r_2))^{1/2};$$

$$Q_2 = (Q_1/r_1)\exp[-e_1(e_1 - e_2)].$$

ВИСНОВКИ. Реакція радикальної кополімеризації мономерів з різноактивними метакрилатним та метакриламідним подвійними зв'язками зі стиролом у розчині ДМФА проходить лише за участі метакрилатних груп при відносно невеликих ступенях конверсії (до ~30 % мас.) та при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші. При цьому утворюються розчинні полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами ($M_w = 42500$ — 102500 , $M_n = 15500$ — 26800) та широким ММР ($M_w/M_n = 2.03$ — 3.82).

Розраховані параметри кополімеризації вказують на більшу активність диметакрилоїльного мономера I у порівнянні зі стиролом ($1/r_1 = 4.00$) у реакції ініційованої радикальної кополімеризації в розчині ДМФА.

Одержане значення e_2 для мономера I ($e_2 = 0.37$) свідчить про значну електропозитивність подвійних зв'язків, що спричиняється впливом електрофільних карбонільних груп. Параметр Q_2 ($Q_2 = 1.57$) є близьким до значень, одержаних для аналогічних мономерів з одним полімеризаційноздатним зв'язком n -СІФМА ($Q_2 = 1.33$) та n -ААФМА ($Q_2 = 1.54$). Можна зробити попередній висновок про суттєвість резонансного впливу метакриламідних пара-замісників на параметр полярності e_2 .

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция сополимеризации новых бифункциональных мономеров — (мет)акриламидофенил(мет)акрилатов со стиролом в растворе ДМФА. При относительно небольших степенях конверсии (до ~30 % мас.) и при двукратном избытке стирола в исходной мономерной смеси образуются растворимые полимерные продукты с относительно небольшими молекулярными массами. Показано, что радикальная сополимеризация таких мономеров с разноактивными метакрилатной и метакриламидной двойными связями проходит только при участии метакрилатных групп. Для (4'-метакриламидо)фенил-4-метакрилоилоксибензоата найдены констан-

ты сополимеризации и рассчитаны параметры $Q_2 = 1.57$ и $e_2 = 0.37$.

SUMMARY. Copolymerization of difunctional monomers (meth)acrylamidophenyl(meth)acrylates and styrene was investigated in DMF solution. At low conversions (up to ~30 % wt.) and twofold excess of styrene in the initial monomer mixture soluble polymer products formation with relatively low molecular weight was detected. It was shown that radical copolymerization of such monomers having methacrylate and methacrylamide double bonds with different reactivity realized mainly due to the methacrylate fragments. For (4'-methacrylamido)phenyl-4-methacryloyloxy benzoate monomer copolymerization constants and parameters $Q_2 = 1.57$ and $e_2 = 0.37$ were calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Л.Ю., Вретик Л.А., Сыромятников В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2007. -**49**, № 2. -С. 238—245.
2. Савчук О.А., Вретик Л.О., Загній В.В., Сыромятников В.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2005. -№ 42. -С. 46—48.
3. Vretik L.O., Syromyatnikov V.G., Zagney V.V. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -**486**. -P. 57 (1099)—65 (1107).
4. Kyrychenko V., Smolyakov G., Zagney V. et al. // Ibid. -2008. -**496**. -P. 278—292.
5. Vretik L., Paskal L., Syromyatnikov V. et al. // Ibid. -2007. -**468**. -P. 173—179.
6. Yokota K., Kougo T., Hirabayashi T. // Polymer J. -1983. -**15**, № 5. -P. 349—361.
7. Otsu T., Ito T., Fuji Y., Imoto M. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1968. -**41**, № 1. -P. 204—210.
8. Вережагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. -М.: Наука, 1988.
9. Otsu T., Ito T., Imoto M. // J. Polym. Sci. Pt A-1. -1966. -**4**, № 3. -P. 733—736.
10. San Roman J., Madruga E.L., Pargada L. // Polymer. -1987. -**28**, № 2. -P. 315—319.
11. Юн Э., Лобанова Л.В., Литманович А.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1970. -**A12**, № 11. -С. 2488—2493.
12. Azuma Ch., Ogata N. // Polymer J. -1973. -**6**, № 6. -P. 628—636.
13. Паскаль Л.П., Сыромятников В.Г., Починок В.Я. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 5. -С. 530—534.
14. Cowie J.M.G. Polymers: Chemistry & physics of modern materials. Second ed. -Glasgow G64 2 NZ, UK, Blackie Academic&Professional, 1991.
15. Колендо А.Ю. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1990.
16. Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Савченко И.А. // Успехи химии. -1999. -**68**, № 9. -С. 861—880.

17. Савчук (Ніколаєва) О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиромятников В.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -Київ, 2005. -42. -С. 46—48.
18. Braun D., Cherdron H., Ritter H. Polymer synthesis: theory and practice. Fundamentals, methods, experiments. -Berlin: Springer, 1991.
19. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 31.01.2012

УДК 542.057:678.84

П.О.Бондаренко, Н.В.Ярова

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГООРГАНОСИЛОКСАНІВ З МЕТАКРИЛАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Досліджено синтез олігосилоксанметакрилатів переестерифікацією олігометоксифенілметилсилоксанів 1,2-гідроксиетилметакрилатом. Вивчено залежність властивостей та реакційної спроможності від вмісту метакрилатних фрагментів при різних способах ініціювання полімеризації.

ВСТУП. Унікальні властивості поліорганосилоксанів — їхня висока термо- та морозостійкість, слабка залежність фізичних, електричних і механічних властивостей від температури, гідрофобність, стійкість до дії світла, повітря та погодних умов, є причиною бурхливого розвитку органічної хімії кремнію, вагомою підставою для багатотонажного виробництва та стимулом до активних пошукових досліджень у цій царині [1, 2].

Переестерифікація алкоксиланів спиртами та фенолами належить до загальновідомих реакцій і знаходить широке практичне застосування. У більшості випадків переестерифікацію використовують для заміни одних алкоксигруп на інші, з більшою молекулярною масою.

Вплив каталізаторів та особливостей структурної будови реагуючих речовин на перебіг цієї реакції та вихід цільових продуктів достатньо вивчені [3—5]. Успішно здійснена переестерифікація тетраметокси- та тетраетоксисилану [4], а також продуктів їх часткового гідролізу, одно- та багатоатомними спиртами [5, 6], алкокси- або арилоксиалканолами, епоксиалканолами, арилалканолами, галогеналканолами, аміноалканолами [7].

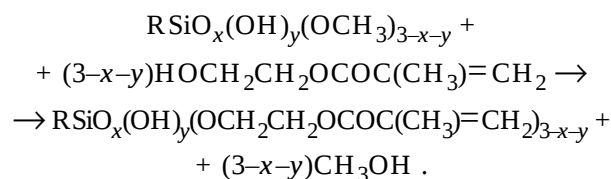
Для прикладу можна навести переестерифікацію тетраетоксисилану:

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{ROH} \rightarrow \text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{H},$$

де $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{R}^1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-xR}^1_x$ (з різноманітними R^1) тощо.

Метою цієї роботи було вивчення залежності властивостей олігоорганосилоксанів, отриманих введенням метакрилатних фрагментів у попередньо сформований ланцюг олігосилоксану, та дослідження їх властивостей і реакційної спроможності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Модифікацію можна відобразити наступною схемою:



Як вихідну сполуку використовували олігометоксифенілметилсилоксан (ОМФМС), отриманий естерифікацією суміші 1 моль метилтрихлорсилану і 2 моль фенілтрихлорсилану в розчині толуолу і в присутності карбаміду — акцептора хлористого водню [8]. Отримані заміщені естери ортокремніевої кислоти частково гідролізували у м'яких умовах (рН 4.5—5.5), відмивали солянокислий карбамід водою до нейтраль-

17. Савчук (Ніколаєва) О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиромятников В.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -Київ, 2005. -42. -С. 46—48.
18. Braun D., Cherdron H., Ritter H. Polymer synthesis: theory and practice. Fundamentals, methods, experiments. -Berlin: Springer, 1991.
19. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 31.01.2012

УДК 542.057:678.84

П.О.Бондаренко, Н.В.Ярова

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГООРГАНОСИЛОКСАНІВ З МЕТАКРИЛАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Досліджено синтез олігосилоксанметакрилатів переестерифікацією олігометоксифенілметилсилоксанів 1,2-гідроксиетилметакрилатом. Вивчено залежність властивостей та реакційної спроможності від вмісту метакрилатних фрагментів при різних способах ініціювання полімеризації.

ВСТУП. Унікальні властивості поліорганосилоксанів — їхня висока термо- та морозостійкість, слабка залежність фізичних, електричних і механічних властивостей від температури, гідрофобність, стійкість до дії світла, повітря та погодних умов, є причиною бурхливого розвитку органічної хімії кремнію, вагомою підставою для багатотонажного виробництва та стимулом до активних пошукових досліджень у цій царині [1, 2].

Переестерифікація алкоксиланів спиртами та фенолами належить до загальновідомих реакцій і знаходить широке практичне застосування. У більшості випадків переестерифікацію використовують для заміни одних алкоксигруп на інші, з більшою молекулярною масою.

Вплив каталізаторів та особливостей структурної будови реагуючих речовин на перебіг цієї реакції та вихід цільових продуктів достатньо вивчені [3—5]. Успішно здійснена переестерифікація тетраметокси- та тетраетоксисилану [4], а також продуктів їх часткового гідролізу, одно- та багатоатомними спиртами [5, 6], алкокси- або арилоксиалканолами, епоксиалканолами, арилалканолами, галогеналканолами, аміноалканолами [7].

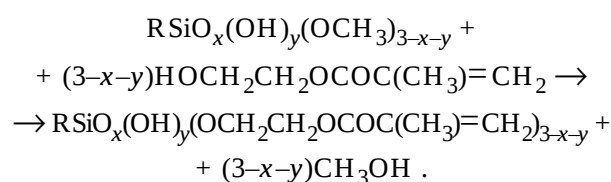
Для прикладу можна навести переестерифікацію тетраетоксисилану:

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{ROH} \rightarrow \text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{H},$$

де $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{R}^1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-xR}^1_x$ (з різноманітними R^1) тощо.

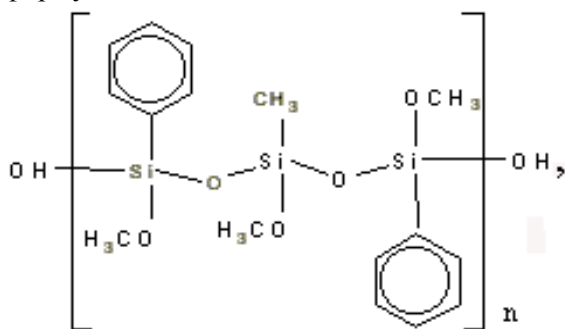
Метою цієї роботи було вивчення залежності властивостей олігоорганосилоксанів, отриманих введенням метакрилатних фрагментів у попередньо сформований ланцюг олігосилоксану, та дослідження їх властивостей і реакційної спроможності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Модифікацію можна відобразити наступною схемою:



Як вихідну сполуку використовували олігометоксифенілметилсилоксан (ОМФМС), отриманий естерифікацією суміші 1 моль метилтрихлорсилану і 2 моль фенілтрихлорсилану в розчині толуолу і в присутності карбаміду — акцептора хлористого водню [8]. Отримані заміщені естери ортокремнієвої кислоти частково гідролізували у м'яких умовах (рН 4.5—5.5), відмивали солянокислий карбамід водою до нейтраль-

ної реакції толуольного розчину. Виділяли цільовий продукт вакуумною відгонкою толуолу, одночасно проводячи поліконденсацію. Хімічну будову синтезованого ОМФМС ($M_n=1190$, вміст метоксильних груп — 25.3 %) можна відобразити формулою:



де $n=8-9$.

Введення метакрилатних фрагментів здійснювали каталізованою переестерифікацією метоксильних груп 1,2-гідроксиетилметакрилатом (вміст основної речовини — 99.93 %, кислотне число — 0.08 мг КОН/г, вміст води — 0.011 %) у співвідношенні: 1.0 моль на 1 мольний еквівалент груп $-OCH_3$. Середовищем слугував толуол (вміст води 0.016 %). Для попередження передчасної полімеризації МЕГ у реакційну суміш додавали 0.0005 % гідрокінону та вели процес у середовищі сухого азоту.

В якості каталізаторів були по чергово застосовані пара-толуолсульфокислота (*p*-ТСК), дибутилдилаурат олова (ДБДЛО), сухий хлористий водень (HCl).

Синтез здійснювали в скляному реакторі ємністю 1000 см³, обладнаному мішалкою, барботером, термометром, пробовідбирачем, холодильником та насадкою Діна–Старка. Переестерифікацію контролювали за температурою пари, що видаляється, та вмістом метанолу у конденсаті. Після завершення переестерифікації органічну фазу ретельно відмивали дистильованою водою від каталізатора та залишків непрореагувавшего мономера до відсутності слідів 1,2-гідроксиетилметакрилату (МЕГ) у промивній воді (якісна реакція з бромом). Виділяли цільовий продукт, відганяючи толуол під вакуумом на ротатійному плівковому випарювачі. Особливості синтезів при застосуванні різних каталізаторів наведені нижче.

Зразок А. В реактор завантажували (67.00

± 0.01) г вихідного ОМФМС, (48.00 ± 0.01) г МЕГ, 200 см³ безводного толуолу та 0.001 г гідрокінону. Нагрівали реакційну суміш при температурі кипіння толуолу, періодично відбирали проби дистилату з насадки Діна–Старка для визначення показника заломлення. Згідно з цими визначеннями, метанолу у дистилаті виявлено не було впродовж усього експерименту. Через 12 год нагрівання припинили, реакційну суміш охолодили до кімнатної температури, промивали в розподільчій лійці дистильованою водою до відсутності слідів МЕГ у промивних водах, органічний шар профільтрували, після чого розчинник видалили на ротатійному випарювачі при тиску (0.10 ± 0.05) гПа. Маса залишку після упарювання не відрізнялась від маси вихідного олігоорганометоксисилоксану, складаючи (66.90 ± 0.01) г.

Зразок Б. У реактор завантажували (67.00 ± 0.01) г вихідного ОМФМС, (48.00 ± 0.01) г МЕГ, 200 см³ безводного толуолу та 0.001 г гідрокінону. Через реакційну суміш пропускали сухий HCl, підтримуючи температуру в масі в межах (86–92) °С. Крім своєї каталітичної дії, газоподібний HCl значною мірою допомагає видаленню метанолу із зони реакції та зміщенню рівноваги в бік утворення модифікованого продукту. Контроль за перебігом процесу здійснювали, визначаючи вміст метанолу у дистилаті. Після припинення відгонки метанолу (через 3–5 год) реакційну суміш охолодили до температури 20 °С. Подальша обробка реакційної суміші та видалення продукту нічим не відрізнялися від описаних вище. Вихід продукту складав (108.60 ± 0.01) г.

Зразок В. Отримували за аналогією до попереднього синтезу з наступними відмінностями: як каталізатор використовували (1.00 ± 0.01) г безводної ТСК, а через барботер вводили висушений азот. Вихід продукту (112.40 ± 0.01) г.

Таким же чином, при співвідношенні 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 моль МЕГ на 1 мольний еквівалент груп $-OCH_3$, синтезували олігомери з різним вмістом метакрилатних груп. Відповідно вони названі ОМФМСМ-25, ОМФМСМ-50, ОМФМСМ-75, ОМФМСМ-100.

Зразок Г. Синтезували, як і зразок В, з тією відмінністю, що каталізатором слугував дибутилдилаурат олова. Вихід продукту (110.23 ± 0.01) г.

Ідентифікували олігомери за даними елементного та хімічного функціонального аналізів,

ІЧ-спектрами (спектрофотометр з Фур'є перетвореннями Tensor 37 фірми Bruker). Теплофізичні характеристики олігомерів визначали на диференційному скануючому калориметрі на діатермічній оболонці в інтервалі 133—423 К, швидкість нагрівання — 2 град/хв [9].

Термоініційовану радикальну полімеризацію здійснювали в присутності 0.1 % мас. ініціатора азобісізобутиронітрилу (AZDN) фірми Ciba (Швейцарія) в ізотермічному режимі при температурі $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом (80 ± 5) хв. УФ-ініційовану полімеризацію проводили в присутності 1.5 % мас. 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропанону або трифенілсульфонігексафтор-фосфату під дією випромінювання ртутної лампи середнього тиску ДРТ-1000. Радіаційно-хімічну полімеризацію ініціювали дією прискорених електронів. Динаміку накопичення тривимірного полімеру визначали за виходом гель-фракції, що вимірювали на апараті Соклетта при кип'ятінні зразків в ацетоні. Оцінку термічної стабільності проводили на дериватографі Q-1500 D при швидкості нагрівання зразків $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур від 20 до 1000°C на повітрі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У процесі переестерифікації група CH_3 заміщується важчою $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -групою, тому приріст маси можна вважати важливим показником ступеня такої заміни. Виходячи з вищенаведеної схеми реакції виведена формула для обчислення ступеня переестерифікації:

$$\text{ПЕ} = 136.054 \cdot (\text{ПМ} - 1),$$

де ПЕ — відсоток SiOCH_3 -груп, які приймали участь у реакції переестерифікації; ПМ — приріст маси, який дорівнює відношенню маси продукту до маси вихідного олігоорганометоксисилоксану.

Застосування цієї формули дозволяє стверджувати, що при отриманні зразків А, Б, В, Г переестерифікація пройшла відповідно на 0, 85, 92 і 88 %.

Результати елементного аналізу в межах похибки підтверджують обчислені значення з використанням даних щодо приросту маси (табл. 1). Додаткове підтвердження отримано шляхом визначення йодних чисел (табл. 2).

Значення йодних чисел синтезованих олігомерів підтверджують попередній висновок щодо ступеня переестерифікації, обчисленого на підставі приросту маси та даних елементного аналізу. У зразка А, який був отриманий без застосування каталізатора, ненасичені метакрилатні фрагменти відсутні. Про це засвідчують негативний результат при визначенні йодного числа, нульовий приріст маси, вміст вуглецю, водню та кремнію, які суттєво відрізняються від названих характеристик для зразків Б, В і Г, але відповідають обчисленому вмістові цих елементів для вихідного олігоорганометоксисилоксану. Варто також зауважити, що мономерний МЕГ при виділенні цільових олігомерів був відмитий повністю (якісна реакція з бромом).

Інфрачервоні спектри вихідного ОМФМС та синтезованих олігомерів (рис. 1) містять характеристичні смуги поглинання, що обумовлені коливанням груп Si-O-Si (1080 cm^{-1}), Si-CH_3 (1260 cm^{-1}), $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ (1430 cm^{-1}) [10]. В інфрачервоних спектрах олігосилоксанметакрилатів додатково присутні смуги поглинання асиметричних валентних коливань в області 1600

Т а б л и ц я 1

Дані елементного аналізу синтезованих олігомерів

Зразок	Знайдено, %			Розраховано, %		
	C	H	Si	C	H	Si
А	48.4	5.3	21.3	48.0	5.7	21.0
Б	53.4	5.4	13.1	53.1	5.8	12.9
В	53.6	5.5	12.8	53.3	5.9	12.5
Г	53.5	5.5	13.0	53.2	5.8	12.7

Т а б л и ц я 2

Дані функціонального аналізу синтезованих олігомерів

Зразок	Йодне число, г $\text{I}_2/100$ г продукту		Вміст CH_3O -груп, % мас.		Ступінь переестерифікації, %	
	Знай- дено	Розрахован- о	Знай- дено	Розрахован- о	Елементний аналіз	За йодним числом
А	0	0	22.9	23.3	0	0
Б	97	99	12.4	13.0	85	82
В	102	105	11.9	12.5	92	88
Г	100	102	11.5	13.0	88	85

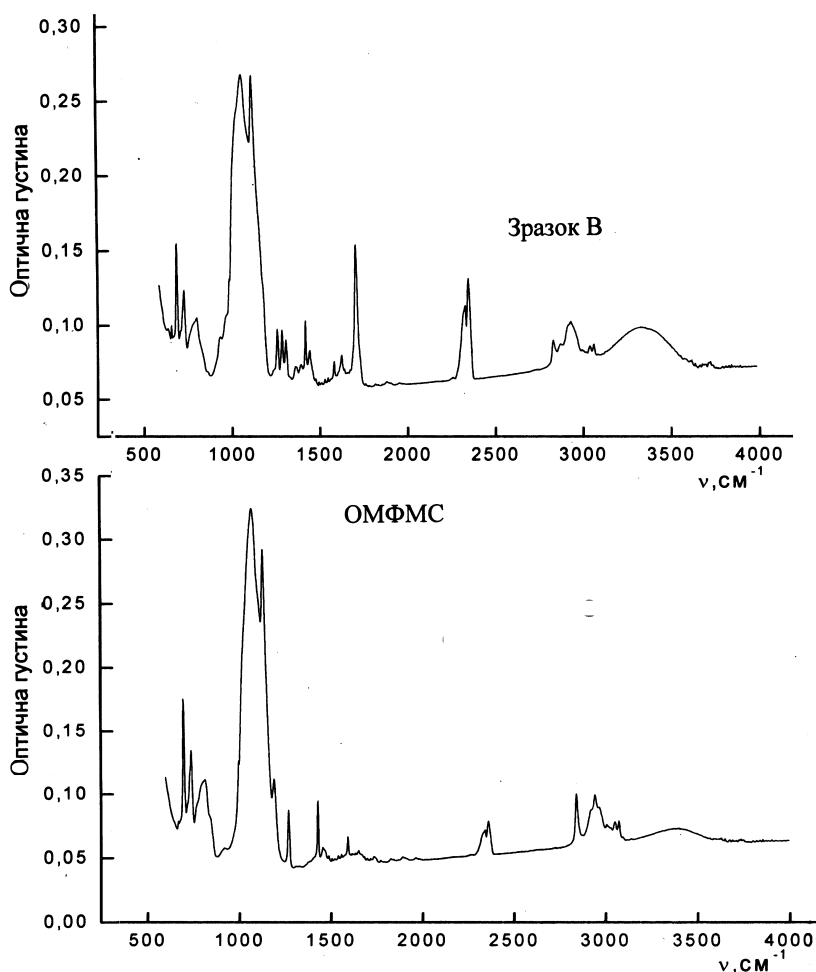


Рис. 1. ІЧ-спектри модифікованого (зразок В) та вихідного ОМФМС.

— 1650 см^{-1} , що відносяться до деформаційних коливань подвійних зв'язків [11].

Отже, отримані результати аналізів, безперечно, стосуються не сумішей олігоорганометоксисилоксану з 1,2-гідроксиетилметакрилатом, а саме модифікованих продуктів.

Застосування в якості каталізаторів сухого хлористого водню, безводної пара-толуолсульфокисоти та дибутилділаурату олова приводить до заміни 82—92 % метоксильних груп на залишки 1,2-гідроксиетилметакрилату. Незначні коливання ступеня переестерифікації при застосуванні різних каталізаторів засвідчують про їхню приблизно однакову активність у досліджуваній реакції.

Вивчення температурної залежності теплоємності вихідного ОМФМС та модифікованих

олігомерів показало, що вони є повністю аморфними речовинами (рис. 2). Низькі температури склування обумовлені значним вмістом рухливих силосанових зв'язків. Введення в ланцюг фрагментів МEG збільшує молекулярну масу елементарної ланки та обмежує рухливість макромолекул. Температури склування олігомерів монотонно збільшуються при зростанні вмісту метакрилатних залишків у полімерному ланцюзі (табл. 3).

Наявність $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків у кремнійорганічному олігомері дає можливість проведення полімеризації за радикальним механізмом з використанням різних типів ініціювання цього процесу (термоініційована, фотохімічно ініційована полімеризація під дією радіації) [12—15].

При термохімічному ініціюванні підвищення температури закономірно приводить до прискорення полімеризації, проте максимальний вихід гель-фракції майже не змінюється (рис. 3). Підтвердженням радикального механізму полімеризації є конверсія смуги асиметричних валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ -груп в області 1640 см^{-1} . Інтенсивність цих смуг зменшується, але не зникає навіть після п'яти годин витримки. Біль-

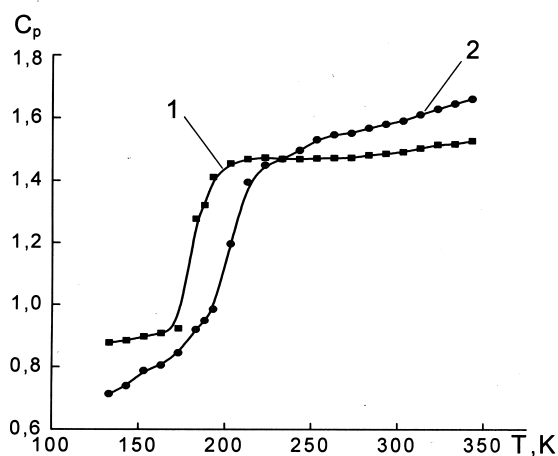


Рис. 2. Температурні залежності теплоємності від температури для ОМФМС (1) та зразка В (2).

Т а б л и ц я 3

Теплофізичні характеристики синтезованих олігомерів

Олігомер	Інтервал склування, К	ΔC_p , кДж/кг·град	T_c , К
ОМФМС	170–190	0.53	180
ОМФМС-25	180–216	0.55	195
ОМФМС-50	181–217	0.55	197
ОМФМС-75	184–218	0.56	200
ОМФМС-100	185–219	0.56	202

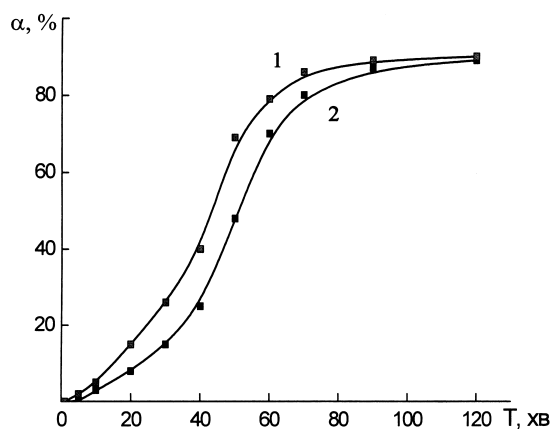


Рис. 3. Динаміка утворення гель-фракції при термохімічно ініційованій полімеризації ОМФМС-75: 1 — при 110; 2 — при 80 °С.

шої глибини перетворення ненасичених груп не вдається досягти, напевне, внаслідок меншої швидкості ініціювання і реініціювання в порівнянні з процесом росту ланцюга. Утворені макромолекули з поперечними зв'язками між сусідніми полімерними ланцюгами блокують активні центри росту та незадіяні в реакції ненасичені групи і тим самим перешкоджають подальшій полімеризації.

На відміну від термохімічно ініційованої фотохімічно ініційована полімеризація відбувається з більшою швидкістю завдяки використанню речовин, що поглинають світло у видимій або довгохвильовій області УФ-спектра. Це дозволяє знизити енергію активації процесу і проводити полімеризацію, до якої сам по собі мономер або олігомер був інертним, за рахунок дії опромінення [13–19]. Вихід гель-фракції досягає понад 90 % вже через 2–4 хв (у залежності від застосованого фотоініціатора). Різниця в

швидкості і глибині гелеутворення (рис. 4) при фотополімеризації ОМФМС-100 залежить від активності утворених під час фотолізу радикалів. При фотолізі трифенілсульфонійгексафторфосфату утворюються активні центри як радикальної, так і катіонної полімеризації [20–28] і це, можливо, викликає додаткову зшивку за участю метоксильних груп.

Модифікований ОМФМС здатен полімеризуватися під дією прискорених електронів. При цьому реакційна спроможність метакрилатсилоксанів знаходиться на рівні звичайних олігомерних метакрилатів (рис. 5).

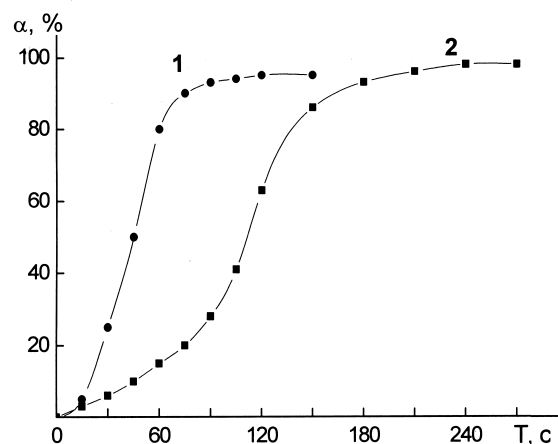


Рис. 4. Кінетика утворення тривимірного полімеру при полімеризації ОМФМС-100 з використанням фотоініціатора: 1 — 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропанону; 2 — трифенілсульфонійгексафторфосфату.

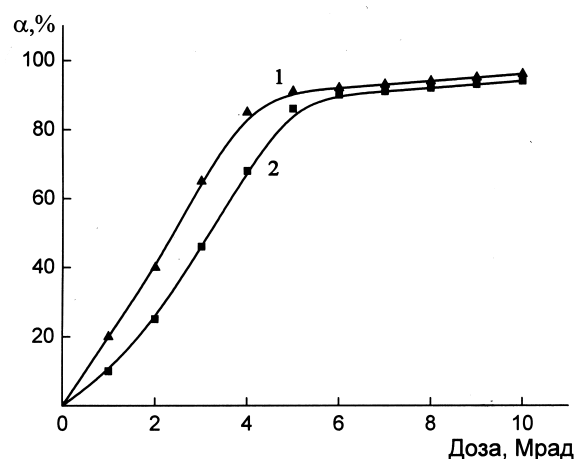


Рис. 5. Динаміка накопичення тривимірного полімеру в залежності від дози поглиненої енергії при опроміненні: 1 — ТГМ-3; 2 — ОМФМС-100.

Дані дериватографічного аналізу свідчать, що деструкція тривимірного полімеру на основі модифікованого ОМФМС відбувається у дві стадії, так само, як і полімеру на основі ТГМ-3. Полімер на основі ТГМ-3 деструктує повністю. На відміну від нього ОМФМС-100 утворює тривимірну сітку, яка при нагріванні до температури 1000 °С має коксовий залишок близько 50 % мас. Для цього зразка температурні інтервали, швидкість розкладу, втрати маси на обох стадіях значно менші, ніж у акрилатного полімеру. Це є доказом його значно більшої термостабільності.

Таким чином, реакційна спроможність олігомерів забезпечується наявністю у ланцюгу ненасичених зв'язків, а термічна і хімічна стійкість — силосановим ланцюгом. Регулюючи вміст у полімерному ланцюзі метакрилатних фрагментів, можна отримувати олігомери з потрібними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследован синтез олигосилоксанметакрилатов перестерификацией олигометоксифенилметилсилоксанов 1,2-гидроксиэтилметакрилатом. Изучена зависимость свойств и реакционной способности от содержания метакрилатных фрагментов при разных способах иницирования полимеризации.

SUMMARY. Research has been carried out into the synthesis of oligosiloxanemethacrylates through interesterification of oligomethoxyphenylmethylsiloxanes by 1,2-hydroxyethylmethacrylate. Studies have been performed into dependence of properties and reactivity on the content of methacrylate fragments under various ways of polymerization initiation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. -М.: Наука, 1968.
2. Воронков М.Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1952.
3. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны -Киев: Наук. думка, 1984.
4. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Омельченко С.І. // Композиц. полімер. матеріали. -2001. -№ 2. -С. 87—91.

5. Керча Ю.Ю., Омельченко С.І., Кузнецова В.П. та ін. // Доп. НАН України. -1994 -№ 8. -С. 143—146.
6. Петрова И.М., Макарова Н.Н., Власова Т.В. // Успехи химии. -2005. -Вып. 12. -С. 113—116.
7. Lec Tzong-Ming, Ma Chen-Shi M., Hsu Chia Wen et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2006. -99, № 6. -P. 3491—3499.
8. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. -М.: Химия, 1983.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
10. Хасман Дж. Идентификация и анализ полимеров. -М.: Химия, 1971. -С. 237—244.
11. Беллами Л. Ифракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Ю.А.Пентина. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Ryshova O.G., Kopylov V.M., Polyvanov A.N. // 16 Mendeleev Congress on General and Appl. Chemistry. -Moscow, 1998. -P. 137—138.
13. Qi Yusong, Meng Xing, Jang Jianwen et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2005. -№ 3. -P. 846—853.
14. Fan L.H., Hu C.P., Pan Z.Q. et al. // Polymer. -1997. -38, № 14. -P. 3609—3616.
15. Качан А.А., Шрубович В.А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. -Киев: Наук. думка, 1973.
16. Гриценко В. К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. -Киев: Наук. думка, 1985.
17. Маслюк А.Ф., Храмовский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. -Киев: Наук. думка, 1989.
18. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Photochem. -1982. -2, № 3. -P. 219—226.
19. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Radiat. Cur. -1978. -№ 1. -P. 2—17.
20. Joranie W., Kuopenmod W., William E. // J. Org. Chem. -1970. -№ 35. -P. 825—839.
21. Crivello J.V. // Adwan. Polym. Sci. -1984. -62. -P. 48—59.
22. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Chem. Ed. -1989. -27, № 4. -P. 2539—2543.
23. Crivello J.V., Lam J.H. // J. Polym. Photochem. -1982. -№ 3. -P. 219—226.
24. Crivello J.V., Jo K.D. // J Polym Sci.-1999. -31. -P. 2143—2150.
25. Szymanski R., Wieczorec M., Kubisa P. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1996. -№ 2. -P. 33—34.
26. Crivello J.V. // Bradley G., Ed. -2nd ed. -New York, 1998.
27. Yusuf Yagci, Yesim Hepuzer // Macromolecules. -1999. -32, № 19. -P. 6367—6370.
28. Crivello, J.V., Sangermano M. // J. Polym Sci A: Polym Chem. -2001. -39. -P. 343—356.