

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 78
июль
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколле́гії

БЕЛОУС А.Г., ВЬЮНОВ О.И. Мультиферроїки: синтез, структура та властивості 3

Неорганічна та фізична хімія

БІРЯК М.І., ВОЛКОВ С.В. Низькотемпературний синтез металевих наночастинок та нанопереструктур родію із комплексів в органічних розчинниках 32

ТРУНОВА О.К., ШОВКОВА Г.В., РУСАКОВА М.Ю., ГУДИМА А.О., ГАЛКІН Б.М. Комплексоутворююча здатність і біологічна активність фосфометиламіноянтарної кислоти 36

КОМЕНКО Д.М., ДОРОЩУК Р.О., ЛАМПЕКА Р.Д. ЯМР-спектральне та рентгеноструктурне дослідження координаційних сполук цинку з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу 45

МАСАНОВЕЦЬ Г.М., СЕЙФУЛЛІНА І.І. Будова та фізико-хімічна характеристика комплексів цинку(II) з N-заміщеними тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами 50

ЧЕДРИК В.І., БОБІР Н.І., ОРЛИК С.М., ВАСИЛЬЄВ О.Д. Каталітичні властивості Ni-вмісних композитів на основі стабілізованого ZrO_2 в процесі парової конверсії метану 54

Хімія високомолекулярних сполук

ЛІЩЕНКО Л.М., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., ТЕРЕЩЕНКО В.М., МЕНЖЕРЕС Г.Я. Особливості формування наноструктурованих полімерних систем із $\equiv Si-O-Si\equiv$ -групами 59

БРАТИЧАК М.М., БАШТА Б.Б., ДОНЧАК В.А., АСТАХОВА О.Т. Карбоксилвмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами 67

Содержание

Колонка редколле́гии

БЕЛОУС А.Г., ВЬЮНОВ О.И. Мультиферроики: синтез, структура и свойства 3

Неорганическая и физическая химия

БІРЯК Н.І., ВОЛКОВ С.В. Низькотемпературний синтез металевих наночастинок та нанопереструктур родія із комплексів в органічних розчинниках 32

ТРУНОВА Е.К., ШОВКОВА А.В., РУСАКОВА М.Ю., ГУДИМА А.О., ГАЛКІН Б.Н. Комплексоутворююча здатність і біологічна активність фосфометиламіноянтарної кислоти 36

КОМЕНКО Д.Н., ДОРОЩУК Р.А., ЛАМПЕКА Р.Д. ЯМР-спектральне та рентгеноструктурне дослідження координаційних сполук цинку з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу 45

МАСАНОВЕЦ Г.Н., СЕЙФУЛЛИНА И.И. Структура и физико-химическая характеристика комплексов цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенидами	50
ЧЕДРИК В.И., БОБЫРЬ Н.И., ОРЛИК С.Н., ВАСИЛЬЕВ О.Д. Каталитические свойства Ni-содержащих композитов на основе стабилизированного ZrO_2 в процессе паровой конверсии метана	54
Химия высокомолекулярных соединений	
ЯЩЕНКО Л.Н., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., ТЕРЕЩЕНКО В.Н., МЕНЖЕРЕС Г.Я. Особенности формирования наноструктурированных полимерных систем с $\equiv Si-O-Si\equiv$ -группировками	59
БРАТЫЧАК М.Н., БАШТА Б.Б., ДОНЧАК В.А., АСТАХОВА Е.Т. Карбоксилсодержащий пероксидный олигомер с эпоксидными группами	67

Contents

Editorial board's column

BILOUS A.G., V'YUNOV O.I. Multiferroics: synthesis, structure and properties	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

BURYAK N.I., VOLKOV S.V. Low-temperature synthesis of metal nanoparticles and rhodium nanoheterostructures from complexes in organic solvents	32
TRUNOVA Ye.K., SHOVKOVAYA A.V., RUSAKOVA M.Yu., GUDIMA A.O., GALKYN B.N. Complexation ability and biological activity of phosphonomethylaminosuccinic acid	36
KHOMENKO D.N., DOROSHCHUK R.A., LAMPEKA R.D. A NMR spectroscopic and X-ray diffraction study of coordination compounds of zinc with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives	45
MASANOVETS G.N., SEIFULLINA I.I. Structure and physicochemical characteristics of zinc(II) complexes with N-substituted thiocarbamyl-N'-pentamethylenesulfenamides	50
CHEDRYK V.I., BOBYR N.I., ORLYK S.M., VASYLYEV O.D. Catalytic properties of Ni-containing composites based on stabilized ZrO_2 in methane steam conversion	54

Chemistry of High-Molecular Compounds

YASHCHENKO L.N., TODOSIICHUK T.T., TERESHCHENKO V.N., MENZHERES G.Ya. Characteristics of the formation of nanostructured polymer systems with $\equiv Si-O-Si\equiv$ -groups	59
BRATYCHAK M.N., BASHTA B.B., DONCHAK V.A., ASTAHOVA Ye.T. Carboxy containing peroxy oligomer with epoxy groups	67

Предлагаемый вниманию читателей нашего журнала обзор посвящен одному из интенсивно развиваемых разделов химии и физики твердого тела — мультиферроикам — классу материалов, в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое или механическое. Рассмотрены структура и свойства известных однофазных мультиферроиков, выявлены их недостатки. На примере композиционных структур, характеризующихся значительным взаимодействием электрической и магнитной подсистем, показано, что они с успехом могут быть использованы для создания на их основе многофункциональных приборов следующего поколения. Анализ большого массива литературных данных, посвященных мультиферроикам, а также результаты авторов, полученные совместно с коллегами, свидетельствуют, что разработка этого класса материалов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.

УДК 546.02/.05

А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов**МУЛЬТИФЕРРОИКИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Рассмотрен класс твердых тел (мультиферроики), в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое и механическое. Показано, что в однофазных материалах взаимодействие между подсистемами с различным упорядочением мало, в то время как в композиционных мультиферроиках оно значительно сильнее. Это делает перспективным использование композиционных мультиферроиков для разработки ряда приборов, в частности, датчиков и преобразователей магнитных полей.

1. Введение

При разработке функциональных материалов все больший научный интерес вызывают нелинейные системы, свойствами которых можно управлять с помощью внешних полей — электрического, магнитного, механического. Они находят широкое применение при создании перестраиваемых элементов связи, например, радиопередатчиков, твердотельных генераторов. К таким материалам относятся, в частности, системы, в которых спонтанно возникает поляризация, намагниченность или механические деформации. Особый интерес представляют мультиферроики — материалы, одновременно имеющие хотя бы два из трех параметров порядка — магнитный, электрический или механический, поскольку тогда управление их свойствами возможно одновременным воздействием нескольких внешних полей. Это может существенно расширить возможности нелинейных систем, а также приведет к возникновению новых свойств вследствие взаимо-

действия различных систем упорядочения. Именно поэтому важным направлением исследований в области химии и физики твердого тела является синтез и изучение свойств мультиферроиков.

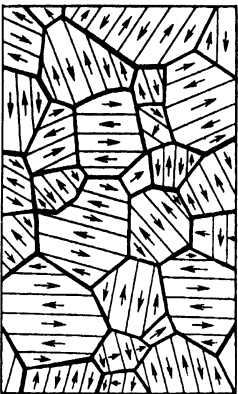
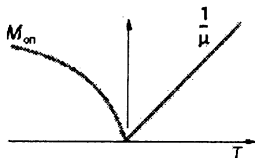
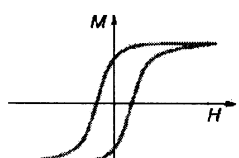
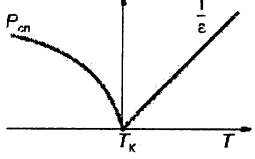
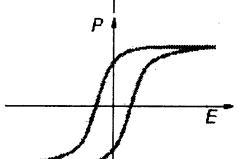
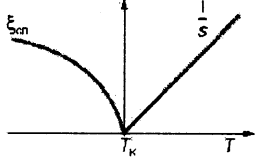
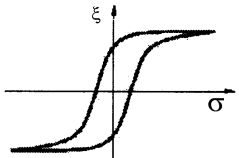
К настоящему времени синтезирован ряд однофазных систем, в которых проявляется одновременно спонтанное электрическое и магнитное упорядочение (сегнетомагнетики). Недостатком однофазных сегнетомагнетиков является то, что сегнетоэлектрические и магнитные свойства проявляются в них слабо и, к тому же, при разных температурах, а это существенно затрудняет применение таких материалов в технике.

В последнее десятилетие значительный прогресс достигнут при создании мультиферроиков на основе композиционных материалов. Однако для широкого практического применения предстоит выполнить значительный объем исследований в области химии и физики мультиферроиков. В данном обзоре рассмотрены некоторые результаты, относящиеся к проблемам

© А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов, 2012

Т а б л и ц а 1

Типы спонтанного упорядочения в однофазных системах

Упорядочение	Состав системы	Общие свойства		
		Домены	Аномалия свойств	Гистерезис
Ферромагнитное (ferromagnetic)	MFe_2O_4 (M – Ni, Zn, Co, Mn, ...)			
Сегнето- электрическое (ferroelectric)	$BaTiO_3$, $PbTiO_3$			
Сегнетоэласти- ческое (ferroelastic)	$Pb_3(PO_4)_2$, $KH_3(ScO_3)_2$			

П р и м е ч а н и е. $M_{СП}$ — спонтанная намагниченность; $P_{СП}$ — спонтанная поляризация; $\xi_{СП}$ — спонтанная деформация; μ — магнитная проницаемость; ϵ — диэлектрическая проницаемость; σ — механическое напряжение.

создания однофазных и композиционных сегнетомагнетиков (в которых одновременно проявляется электрическое и магнитное упорядочение), а также приведены примеры их практического использования.

2. Мультиферроики на основе однофазных систем

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на различную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд подобных свойств, а именно, возникновение доменов, аномалии физических свойств области фазовых переходов, наличие гистерезиса. Мультиферроики — это класс кристаллических твердых тел, в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое и механическое (табл. 1) [1, 2]. Материалы, в которых одновременно проявляется магнитное и электрическое упорядочение, называются сегнетомагнетиками [3, 4]. Это означает, что появляется возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами сегнетомагнетиков и, наоборот, выполнять моду-

ляцию электрических свойств магнитным полем. Связь между электрической и магнитной подсистемой описывается магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом.

Еще в 1916–1917 гг. С.А.Богуславский высказал предположение о возможности существования веществ, молекулы которых имеют одновременно электрические и магнитные дипольные моменты [5]. Наличие взаимного влияния электрической и магнитной подсистем в сегнетомагнетиках следует из термодинамической теории, которая для данных материалов впервые была создана Г.А.Смоленским [6] и развита Г.М.Недлиным [7]. Выражение для свободной энергии веществ можно представить как:

$$F(E, H) = F_0 + P_i^s E_i - M_i^s H_i = 1/2 \epsilon_{0ij} E_i E_j - 1/2 \mu_{0ij} H_i H_j - \dots,$$

где E и H — электрическое и магнитное поле.

Тогда поляризацию можно записать следующим образом:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_{0ij} E_j + \alpha_{ij} H_j +$$

$$+ \beta_{ijk} E_i H_j + 1/2 \gamma_{ijk} E_j E_k \dots,$$

а намагненность:

$$M_i(E, H) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \\ + \beta_{ijk} E_i H_j + 1/2 \gamma_{ijk} E_j E_k \dots,$$

где P_s и M_s — спонтанная поляризация и намагненность; ϵ_{ij} и μ_{ij} — диэлектрическая и магнитная восприимчивость. Тензор α_{ij} , соответствующий наведению поляризации магнитным полем или намагненности электрическим, характеризует линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект. Он дополняется МЭ эффектом более высокого порядка, который описывается тензорами β_{ijk} и γ_{ijk} .

Большинство исследований по МЭ эффекту посвящено линейному эффекту. МЭ эффект допускается только для определенных классов магнитной симметрии [8].

Авторами [9] проведено термодинамическое рассмотрение сегнетоферромагнетика, кубического в параэлектрической-парамагнитной фазе, с учетом анизотропии. Показано, что при возникновении электрического (или магнитного) упорядочения магнитная (или электрическая) анизотропия становится одноосной и взаимодействие магнитной и электрической подсистем может рассматриваться как следствие электро- и магнитоупругости. Изменение электрической поляризации приводит к электрострикционной деформации, которая, в свою очередь, вызывает изменения намагненности, и наоборот.

И.Е.Дзялошинский теоретически показал, что среди веществ с известной магнитной структурой МЭ эффект должен проявляться в антиферромагнетике Cr_2O_3 , который относится к кристаллографической пространственной группе D_{3d}^6 , с отличающимися от нуля компонентами МЭ тензора $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq 0$ и $\alpha_{zz} \neq 0$ [10]. Д.Н.Астров, исследуя намагненность монокристалла Cr_2O_3 под действием электрического поля, подтвердил предсказания И.Е.Дзялошинского [11]. Величина компоненты МЭ тензора α_{zz} составляла $4.13 \text{ пс} \cdot \text{м}^{-1}$, или $4.13 \text{ Кл/А} \cdot \text{м}^{-1}$. Частично величину линейного МЭ эффекта характеризуют с помощью МЭ коэффициента $\alpha_E = E/H$, который связан с компонентами МЭ тензора соотношением $\alpha = \epsilon \cdot \epsilon_0 \alpha_E$. Коэффициент α_E в системе СИ выражают в $\text{мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$. Пересчет

МЭ коэффициента, измеренного Д.Н. Астровым, в значение МЭ тензора дает величину $\alpha_E = 20 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$.

Наблюдение МЭ эффекта Д.Н.Астровым в 1961 году вызвало повышенный интерес к данной тематике из-за возможности использования МЭ эффекта в технике. Первые железо- и никельсодержащие сегнетоэлектрические вещества с магнитным упорядочением были синтезированы Г.А.Смоленским и сотрудниками на основе материалов со структурой перовскита [12—14]. Дальнейшие исследования привели к обнаружению МЭ эффекта в некоторых борацитах [15], фосфатах, гранатовых пленках [4]. Синтезированы новые сегнетомагнитные материалы — ренийсодержащие [16] и со структурой гексагонального титаната бария [17]. Для синтеза сегнетомагнитных материалов необходимо вводить в состав достаточное количество “сегнетоактивных” и парамагнитных катионов (рис. 1) [18].

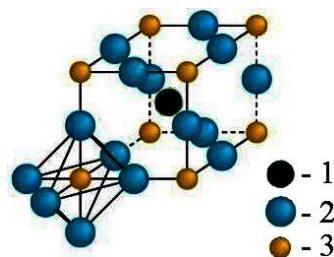


Рис. 1. Структура сегнетомагнитных материалов $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}$: 1 — Pb; 2 — Fe, Nb, O; 3 — O.

Магнитная структура в оксидных системах возникает за счет косвенного обменного взаимодействия. При этом, например, в случае перовскитов, создаются оптимальные условия для косвенного обмена при размещении парамагнитных катионов в октаэдрах (что отвечает случаю 180° обмена). В табл. 2 приведены известные сегнетомагнитные материалы.

Многочисленные исследования показали, что в однофазных системах сегнетоэлектрические и магнитные свойства проявляются слабо и в различных температурных диапазонах. Поэтому в однофазных системах магнитоэлектрический эффект незначительный и обнаруживается при низких температурах, что существенно ограничивает возможности практического использования сегнетомагнетиков на основе однофазных систем.

Т а б л и ц а 2

Известные сегнетомагнитные материалы [19]

Соединение	Свойства*	T_{KE} , °C	T_{KM} , °C
BiFeO ₃	сэ – афм	850	375
BiMnO ₃	асэ – афм	500	–170
Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	сэ – афм	–40	–140
Pb(Mn _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	асэ – афм	20	–262
Pb ₂ CoReO ₆	асэ – афм	130	–200
Pb ₂ MnReO ₆	ас – афм	95	–150
Ba ₂ FeSbO ₆ **	асэ – афм	300	–261

* сэ — Сегнетоэлектрик, асэ — антисегнетоэлектрик, афм — антиферромагнетик; ** данные работы [20].

В основном эти недостатки вызваны тем, что в однофазных сегнетомагнитных материалах существует противодействие между природой возникновения сегнетоэлектрических свойств (которое сопровождается стремлением к заполнению d -орбиталей атомов, находящихся в кислородных октаэдрах, приводящее к их смещению с центральных позиций) и образованием магнитных моментов (которое является результатом частично незаполненных d -орбиталей) [21].

Значительный интерес, проявляемый к МЭ материалам, объясняется рядом факторов. Во-первых, в 2000 году Н.А.Хилл (в настоящее время Н.А.Спалдин) опубликовала теоретическую работу [22], в которой рассмотрены условия существования совместно сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств. В частности, она показала, что это состояние может наблюдаться крайне редко. Во-вторых, было разработано новое оборудование как для синтеза (получение эпитаксиальных слоев), так и для исследования (электронная микроскопия высокого разрешения). В-третьих, ведется активный поиск эффективных материалов для записи и хранения информации, и магнитоэлектрические материалы в этом плане могут представлять определенный интерес. Все это дало новый импульс к развитию исследований мультиферроиков.

Автором работы [22] высказано предположение, что намагниченность и поляризация могут независимо записывать информацию в мультиферроиках. Наличие связи между магнитной и электрической подсистемой в сегнето-

электриках может в принципе позволить электрическую запись и магнитное чтение. Представляется привлекательным использовать сегнетоэлектрическую оперативную память (FeRAM) и магнитное хранение данных, избегая проблем, связанных с чтением FeRAM и созданием больших локальных магнитных полей, необходимых для записи информации. В этой связи МЭ материалы могут представлять значительный интерес для записи и хранения информации, но для этого необходимо повысить величины МЭ эффекта. Как показывают результаты исследований последних лет, МЭ эффект в композиционных структурах существенно выше по сравнению с однофазными сегнетомагнетиками. Поэтому сегодня наблюдается возрождение интереса к исследованию МЭ эффекта.

3. Мультиферроики на основе композиционных систем

Физические свойства структур, формирующихся из двух или более однофазных материалов, определяются свойствами составляющих, а также взаимодействием между ними. Выделяют три класса свойств [23]: суммарные, которые обуславливаются долей составляющих фаз (аддитивный эффект); пропорциональные, когда величина эффекта больше для композита, чем для отдельных его составляющих материалов (синергетический эффект); умноженные — свойства присутствуют в композите, но отсутствуют в составляющих его материалах (системный эффект). МЭ эффект в композитах может появляться в результате умножения свойств, в то время как в отдельных фазах, составляющих композит, он отсутствует. Это достигается комбинированием магнитострикционной и пьезоэлектрической составляющих (рис. 2). Магнитное поле, приложенное к композиту, наводит деформацию в магнитострикционной составляющей, которая передается пьезоэлектрической составляющей, где преобразуется в диэлектрическую поляризацию.

Композиты, обладающие МЭ эффектом, можно разделить на два класса, исходя из общей идеологии их изготовления. К первому относятся объемные композиты, а ко второму — композиционные (многослойные) системы. Исследования по созданию МЭ композитов впервые были выполнены в Philips Laboratory [24—28].

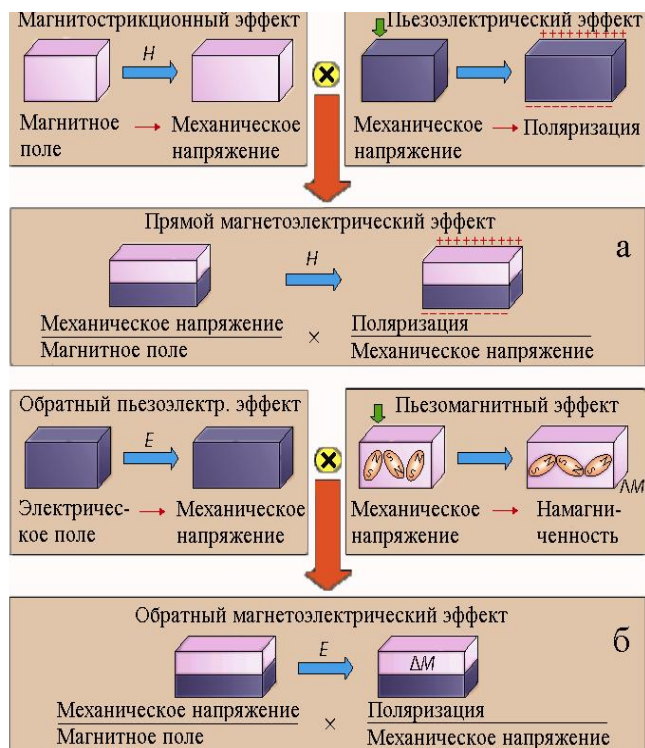


Рис. 2. Схематическое изображение композитных систем, состоящих из магнитных и сегнетоэлектрических слоев [29]. Прямой (а) и обратный (б) магнетоэлектрический эффект.

Для создания объемных МЭ композитов смешивают два типа материалов, а именно, ферромагнитный, характеризующийся высокой магнитострикцией, и пьезоматериал [29]. В качестве ферромагнитной фазы, например, используют ферромагнитные материалы шпинельной структуры (CoFe_2O_4) [25], а также пьезоматериалы на основе твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. При этом может наблюдаться химическое взаимодействие между фазами, что отрицательно сказывается на величине МЭ эффекта. Кроме того, необходимо, чтобы электрическое сопротивление композита было высоким, что позволило бы осуществлять поляризацию пьезоэлектрической фазы и предотвращало бы образование вихревых токов при приложении переменного поля.

Некоторые трудности, характерные для объемных материалов, можно частично устранить, используя пленочные композиционные структуры, впервые предложенные в работах [25, 26]. Было показано [30], что для многослойной структуры, содержащей последовательно соединенные

10 слоев никелевого феррита толщиной 20 мкм и 9 слоев ЦТС толщиной 10 мкм, отожженных при 1400—1500 °С, величина МЭ коэффициента достигала $1500 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$. Авторами [30] также отмечено, что для достижения максимального МЭ коэффициента толщина магнитного слоя должна быть примерно в 2 раза больше, чем толщина пьезоэлектрического слоя.

Самый большой МЭ коэффициент отмечен в работе [31] и составил $4.68 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$, что превышает наибольшее значение для объемных композитов более чем в 36 раз. Результат получен на трехслойной структуре, состоящей из дисков ЦТС (цирконат-титанат свинца $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) толщиной 0.5 мм, которые находятся между дисками Терфенола-Д (интерметаллическое соединение $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$) толщиной 1 мм. Однако Терфенол-Д дорогой, токсичный, имеет низкую механическую прочность и плохо обрабатывается, поэтому активно исследуются другие типы материалов, например, Галфенол (интерметаллическое соединение $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$) [32]. Следует отметить, что по сравнению с объемными композитами в многослойных структурах удастся избежать влияния химического взаимодействия между магнитной и пьезоэлектрической фазами, которое может наблюдаться во время спекания. Кроме того, таким образом устраняется проблема перколяции проводящих слоев за счет разделения магнитострикционной и пьезоэлектрической составляющей.

На сегодняшний день композиты, обладающие МЭ эффектом, разделяют на два класса — объемные и многослойные. Они представляют собой 3 типа магнетоэлектрических наноструктур: вертикальные гетероструктуры, горизонтальные гетероструктуры, твердые (объемные) нанокompозиты [29].

Как показывают результаты исследований, для получения значительного МЭ отклика в композиционных структурах необходимо выбирать материалы с наибольшей магнитострикцией и пьезоэлектрическим коэффициентом. Высокая магнитострикция обнаружена, например, в материалах на основе интерметаллидов (Терфенол-Д ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$), TbCo и т.д.), а высокие пьезокоэффициенты наблюдаются в ЦТС ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) и в PMN-PT ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 \cdot \text{PbTiO}_3$).

Связь между магнитным и пьезоэлектрическим слоем характеризуется коэффициентом ме-

ханической связи k , сильно зависящим от выбранного материала. Для пьезоэлектрика на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ механическая связь с $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, CoFe_2O_4 низкая ($k \leq 0.1$), в то время как для NiFe_2O_4 коэффициент связи достигает почти идеального значения ($k = 1$) [33, 34]. Добавка цинка в феррит повышает коэффициент связи. Магнитострикция частично связана с движением доменных стенок. Поэтому магнитомягкие материалы с высокой магнитной проницаемостью и низкой магнитной анизотропией, в которых магнитные доменные стенки могут легко двигаться, способствуют получению большего значения k . Среди ферритов этим критериям соответствует NiFe_2O_4 , легированный цинком [35].

Несмотря на то, что манганиты редкоземельных и щелочных металлов со структурой перовскита (например, $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$) не обеспечивают в паре с пьезоматериалом на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ высокий коэффициент магнитоэлектрической связи, многослойные системы с участием $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ представляют научно-практический интерес. Показано, что пленка $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, нанесенная на BaTiO_3 , чувствительна к фазовым переходам, происходящим в BaTiO_3 при изменении температуры [36—38]. Более того, установлено, что эпитаксиальная пленка $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, нанесенная на монокристалл BaTiO_3 , "чувствует" поворот доменов в BaTiO_3 , который наблюдается при подаче электрического напряжения. Фактически определено, что переключение доменов ($180^\circ \rightarrow 90^\circ$) в BaTiO_3 вызывает в $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ локальные напряжения, магнитную анизотропию и, таким образом, намагниченность. Этот эффект может быть использован при создании систем записи. Подобный эффект в более мягких условиях наблюдали при нанесении эпитаксиальной пленки $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ на монокристалл $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ [39].

В настоящее время проводятся активные исследования по созданию и изучению свойств мультиферроиков, направленные как на синтез объемных композитных структур, так и многослойных систем. Основное внимание уделяется улучшению свойств составляющих фаз мультиферроиков (пьезоэлектрики, ферромагнетики), а также разработке высокоэффективных композиционных и многослойных структур, которые обеспечивали бы получение технически важных параметров.

3.1. Пути повышения свойств пьезоматериалов, используемых для создания мультиферроиков

Наибольшее распространение сейчас получили пьезоматериалы на основе твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), которые начали активно исследоваться в 1950-х годах после работ Ж.Ширане с коллегами [40—42]. Высокие электрофизические свойства, в частности пьезокоэффициенты (пьезокоэффициент $d_{33} = 400\text{—}690$ пс/Н, электромеханический коэффициент $K_{33} = 0.64\text{—}0.79$), более чем на порядок превышающие значения для кварца, стали основой для широкого использования этих материалов в электромеханических устройствах, гидролокаторах, ультразвуковых генераторах и т.п. [43]. Фазовая диаграмма твердых растворов на основе PZT была описана в 1971 году Б.Яффе с коллегами [44]. При высокой температуре (>600 К) материалы системы PZT кристаллизуются в структуре кубического перовскита. При понижении температуры имеет место фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу. При комнатной температуре материалы системы PZT, обогащенные титаном, кристаллизуются в тетрагональной сингонии, в то время как материалы, обогащенные цирконием, — в ромбоэдрической сингонии. Максимальные пьезосвойства наблюдаются вблизи $x = 0.5$, на границе, разделяющей ромбоэдрическую и тетрагональную области (морфотропная граница). Недостатком пьезоматериалов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с точки зрения создания на их основе мультиферроиков являются относительно невысокие значения пьезокоэффициентов.

В 1980-х годах Дж.Кувата с сотрудниками обнаружили экстремально высокие пьезосвойства в монокристаллах состава $\text{Pb}[\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, которые можно представить в виде $(1-x)\text{Pb}[\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZN—хРТ), в направлении $\langle 001 \rangle$ [45], хотя полярным направлением является $\langle 111 \rangle$. Позже Т.Шрут и соавторы подобные свойства выявили в монокристаллах $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN—хРТ) [46]. Эти материалы характеризуются высокими пьезоэлектрическим ($d_{33} > 2500$ пс/Н) и электромеханическим коэффициентами ($K_{33} > 94\%$), высоким уровнем деформации (0.6 %) с минимальным гистерезисом с деформацией до 1.7 % [47]. На практике, как правило, объемные пьезоматериалы используются в поликристаллическом виде

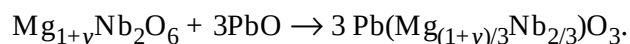
(керамика). Исследования поликристаллических образцов системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZN—хРТ) показали, что при $x \leq 0.075$ доминирует электрострикционный механизм, тогда как при $x > 0.075$ основной вклад в электромеханическую деформацию образцов вносит пьезоэлектрический эффект [48]. Главным недостатком поликристаллических материалов PZN—хРТ и PMN—хРТ по отношению к их монокристаллическим аналогам являются относительно низкие пьезосвойства, которые практически не превышают свойства пьезоматериалов на основе PZТ.

При синтезе поликристаллических $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{TiO}_3$, $\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ часто появляется дополнительная пироклорная фаза, которая существенно ухудшает пьезосвойства [49]. Для предотвращения появления пироклорной фазы используют различные пути. Например, при получении $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ предварительно синтезируют MgNb_2O_6 (метод Шварца—Шрута [49]), который на следующей стадии синтеза реагирует со свинецсодержащими реагентами, взятыми в необходимых количествах. В работе [50] для предотвращения появления пироклорной фазы при синтезе материалов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ добавляли 15.5 % мас. MgO и 2 % мас. PbO свыше стехиометрического количества. Однако, как показано авторами [51], фаза MgNb_2O_6 нестабильна в широком интервале температур. Соответственно, предварительный синтез MgNb_2O_6 [49], как и добавка сверхстехиометрического количества MgO и PbO [50] при синтезе поликристаллического $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$, не гарантирует отсутствия пироклорной фазы в конечном продукте и, следовательно, не препятствует ухудшению электрофизических (пьезоэлектрических) параметров.

Недавно нами установлено, что на структуру и свойства MgNb_2O_6 (структура колумбита), который применяют как исходный реагент при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$, существенное влияние оказывают незначительные отклонения от стехиометрии [52]. Показано, что нестехиометрический MgNb_2O_6 обладает более высокими значениями электрической добротности в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне по сравнению со стехиометрическим.

С целью выяснения влияния условий синтеза на свойства твердых растворов системы $(1-$

$x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ на первом этапе получен $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Для этого нами синтезированы ниобаты магния $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0, 0.01, 0.01, 0.03$) в интервале значений y , где образуется однофазный продукт. Синтез магний-ниобата свинца осуществляли, используя $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с различным содержанием магния и оксидом свинца, согласно схеме:



Проведенные исследования показали, что при термообработке в интервале $750-800^\circ\text{C}$ образуется структура перовскита с небольшой примесью дополнительной фазы пироклора ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$). Керамические образцы $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с удельной плотностью $94-98$ были получены при температуре обжига $1180-1200^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в свинецсодержащей засыпке. При использовании в качестве исходного реагента $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, где $y = 0.01$, керамика практически не содержит пироклорной фазы. В то время как при $y = 0$ и, особенно, $y = 0.03$ наблюдается заметное количество пироклорной фазы. Поэтому в дальнейшем при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ в качестве исходного реагента использовали фазу колумбита $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, где $y = 0.01$ [53].

Согласно рентгенографическим исследованиям, твердые растворы $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ в интервале температур $700-1100^\circ\text{C}$ не образуются, если в качестве исходных реагентов применять предварительно синтезированный магний-ниобат свинца и титанат свинца (PbTiO_3). В этом случае образуется механическая смесь исходных реагентов и появляется пироклорная фаза ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$). Также не наблюдалось образования твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$, если в качестве исходных реагентов использовали PbTiO_3 , MgNb_2O_6 , PbO или PbNb_2O_6 , PbO , TiO_2 , MgO , взятые в необходимых соотношениях. В то же время однофазные твердые растворы $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$ удалось получить уже при температуре $720-800^\circ\text{C}$, когда исходными реагентами были взяты TiO_2 , PbO и предварительно синтезированный $\text{Mg}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (структура колумбита). Температуры спекания керамических образцов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{РТ}$, где x изменяется от 0 до 0.30, находились в пределах $1140-1220^\circ\text{C}$ и понижались с увеличением значения x .

Ряд авторов указывает, что симметрия чис-

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки, координаты ионов и заселенность ионных позиций керамики $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Параметры	Монокристалл	Метод твердофазных реакций				Горячее прес- сование
	$x=0$	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.30$	$x=0.30$
Параметры элементарной ячейки						
a , Å	5.7194(3)	5.7207(4)	5.7144(2)	5.7073(6)	5.6845(5)	5.6940(4)
c , Å	7.0101(7)	7.0050(9)	6.9992(5)	6.9880(9)	6.9595(4)	6.9601(8)
V , Å ³	198.59(3)	198.54(4)	197.93(2)	197.14(5)	194.76(3)	195.43(4)
Координаты ионов*						
Mg/Nb/Ti:z/c	0.478(2)	0.492(2)	0.488(2)	0.484(4)	0.474(5)	0.479(5)
O: x/a	0.158(6)	0.171(5)	0.184(2)	0.194(1)	0.214(3)	0.209(4)
O: z/c	0.348(5)	0.343(1)	0.348(6)	0.351(6)	0.357(5)	0.353(6)
Заселенности позиций						
Mg	0.333	0.333	0.317	0.303	0.256	0.256
Nb	0.667	0.667	0.635	0.606	0.513	0.513
Ti	0.000	0.000	0.048	0.091	0.231	0.231
Pb	0.940(5)	0.928(3)	0.931(4)	0.940(4)	0.950(9)	0.99(3)
O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Фактор достоверности						
R_B , %	5.34	7.70	4.45	4.96	5.07	7.5
R_f , %	4.65	5.37	4.43	4.19	4.55	7.8
Сегнетоэлектрический сдвиг**						
$\delta_{\text{Pb-O}}$, Å	0.103	0.068	0.103	0.123	0.165	0.137
$\delta_{\text{Mg/Nb/Ti-O}}$, Å	0.257	0.124	0.187	0.235	0.346	0.283

* Позиции и координаты ионов в структуре $R3m$: Pb $3a$ (0,0,z), $z_{\text{Pb}}=0$; Mg/Nb/Ti $3a$ (0,0,z); O $9b$ ($x,-x,z$);

** сегнетоэлектрический сдвиг определяли как смещение катионов из центров масс кислородных октаэдров.

того PMN и $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при малых содержаниях PbTiO_3 является кубической [54–56], поскольку точка Кюри для них находится ниже комнатной температуры. Однако из-за размытости фазового перехода предполагается, что данные материалы не обязательно находятся в параэлектрической фазе при комнатной температуре и их симметрия является более низкой, в частности, орторомбической [57] и ромбоэдрической [58]. Считалось, что такие типы симметрии не являются макроскопическими, а существуют лишь в виде отдельных микрообластей, включенных в кубическую матрицу. Наиболее вероятной представляется ромбоэдрическая симметрия, поскольку она подтверждена экспериментально для твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с содержанием PbTiO_3 от 30 до 32.5 % [59].

Однако для меньших содержаний PT симметрия оставалась неясной. В работе [58] было впервые показано, что пространственная группа $R3m$ наиболее точно описывает полученные результаты нейтронографии для PMN при комнатной температуре.

В табл. 3 приведены данные о параметрах элементарной ячейки, координатах ионов и заселенности ионных позиций синтезированных нами керамических образцов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x=0, 0.05, 0.10$ и 0.30 в предположении, что их симметрия является ромбоэдрической. Полученные значения R-факторов Брэгга для кубической симметрии (пр.гр. $Pm-3m$) в 1.5–2 раза больше, чем для ромбоэдрической (пр.гр. $R3m$) при всех исследованных значениях x . Таким образом, ромбоэдрическая симметрия является наи-

более подходящей для описания полученных нами экспериментальных данных. Это свидетельствует о том, что твердые растворы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ обладают при комнатной температуре макроскопической ромбоэдрической симметрией [53].

Еще одним подтверждением наличия ромбоэдрической симметрии является смещение позиций ионов кислорода O^{2-} . Так, если бы симметрия была кубической, то в пространственной группе $R3m$ кислород находился бы в позициях $x/a=0.16667$, $z/c=0.33333$. Однако, как видно из табл. 3, они сильно смещены из этого положения (более чем на несколько стандартных отклонений) и смещение возрастает с увеличением содержания PbTiO_3 . Это указывает на искажение кислородного октаэдра, что не характерно для кубической симметрии. Дополнительным подтверждением ромбической симметрии является смещение ионов Mg , Nb , Ti , находящихся в одной кристаллографической позиции, от характерного для кубического $z/c=0.5$ на несколько стандартных отклонений, которое растет с увеличением содержания PbTiO_3 . При увеличении x от 0 до 0.3 параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются, а позиции атомов меняются линейно. Ко всей области исследованных значений x (0.1–0.3) применимо правило Вегарда. Эти факты указывают на то, что симметрия твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при малых значениях x описывается пространственной группой $R3m$.

Рентгеновский полнопрофильный анализ показал, что с увеличением x заселенность позиций свинца возрастает. Это может свидетельствовать об уменьшении потерь свинца в результате снижения температуры спекания. Анализ смещения катионов из центров масс кислородных октаэдров (сегнетоэлектрическое смещение) с использованием результатов работы [60] позволяет сделать вывод, что с увеличением x поляризация в направлении $\langle 111 \rangle$ увеличивается.

Исследование свойств керамики состава $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ показало, что получение материалов, в которых отсутствует пироклорная фаза, не обеспечивает высокие значения пьезоэлектрических параметров (коэффициенты связи и пьезомодули соответственно равны: $k_p=0.54$; $k_{31}=0.32$; $k_{33}=0.65$; $d_{31}=196$ пКл/Н; $d_{33}=600$ пКл/Н) [53]. Поэтому в последнее время исследуют возможность повышения пьезоэлектрических коэффициентов в керамике за счет формирования текстур

[61, 62], которые представляют собой ориентированную определенным образом в пространстве совокупность пьезоэлектрических кристаллов.

При спекании керамики по обычной керамической технологии преимущественная ориентация (текстурирование) для соединений с гексагональной симметрией элементарной ячейки может достигать 30 %. Дальнейшее повышение степени преимущественной ориентации возможно при использовании специальных методов.

Одним из относительно простых технологических приемов получения текстурированной керамики и пленок является введение в исходную мелкокристаллическую шихту искусственных центров образования и роста фазы ("seeding"). Затравки, как правило, помещают на верхнюю часть плотной заготовки (таблетки или стержня) и проводят цикл плавления—кристаллизации с применением температурного градиента или движением вдоль образца высокотемпературной зоны. В этом случае формируются гигантские псевдомонокристаллические зерна, иногда сопоставимые с размером самого образца.

Введение множественных ориентированных затравок, анизотропно распределенных в объеме образца и необходимых для создания соответствующей текстуры, к сожалению, является технологически достаточно сложным процессом. Выходом из ситуации может быть изготовление ориентированных толстых пленок, которые после сушки режут на ленты, складывают одну на другую, прессуют и обжигают. Для получения ориентированных толстых пленок используют метод прокатки/лития лент (tape casting), основы которого детально описаны в работе [63]. Ориентация затравок при таком способе нанесения происходит за счет создания потока вещества. По этому методу можно получать керамику с высокой степенью текстурирования. В частности, показано, что текстурированная керамика на основе $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с высокой степенью текстурирования (>0.8) вдоль направления $\langle 001 \rangle$ обладает существенно более высокими пьезоэлектрическими коэффициентами ($d_{33} \sim 1200\text{—}1400$ рС/Н) по сравнению с обычной керамикой (рис. 3, табл. 4) [64, 65].

Очевидно, что создание текстурированных пьезоматериалов является наиболее перспективным направлением, которое позволяет получать поликристаллические системы с уникально

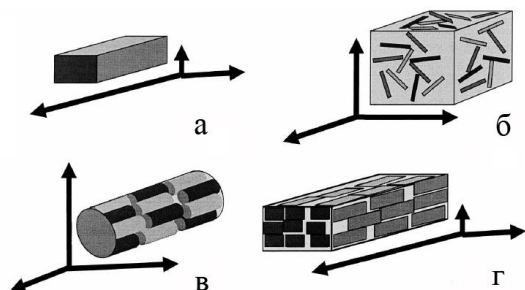


Рис. 3. Типы текстурированных структур [65]: монокристалл (а), керамика с анизотропными частицами (б), нитевидная текстура (в), пластинчатая текстура (г).

Т а б л и ц а 4

Пьезоэлектрические коэффициенты нетекстурированного и текстурированного PMN-32.5PT, приготовленного при различных условиях [65]

SrTiO ₃ , % об.	Избыток PbO	d_{33} , кВ/см		τ^* , ч
		10	15	
0	0	580	730	10
3	3	990	1180	10
5	0	1200	1500	10
5	0	1310	1660	50

* τ — Время спекания.

высокими значениями пьезокоэффициентов. Текстурированные пьезоматериалы, особенно в виде толстых пленок, представляют значительный интерес для использования в мультиферроиках.

3.2. Пути повышения свойств (La,Sr)MnO₃ для применения его в мультиферроиках

Как было показано ранее, хотя манганиты редкоземельных и щелочно-земельных материалов со структурой перовскита ((La,Sr)MnO₃ например) не обеспечивают в паре с пьезоматериалом высокий коэффициент магнитоэлектрической связи, их использование в многослойных системах представляет научный интерес. Это объясняется высокой чувствительностью свойств (La,Sr)MnO₃ к воздействию внешних полей, в частности, деформаций. Кроме того, замещенные манганиты со структурой перовскита R_{1-x}M_xMnO₃ (R — редкоземельный ион (La, Pr, Nd ...), M — ион щелочно-земельного или щелочного элемента (Ca, Sr, Ba, Na, K, ...) при-

влекают к себе внимание из-за возникновения у них эффекта колоссального магнитосопротивления [66—68]. Именно благодаря этому эффекту манганитовые соединения рассматривают как перспективные материалы для разработки нового поколения магнитных устройств считывания информации [66, 69]. В кислородной атмосфере они являются химически стабильными как при низких, так и при высоких температурах; характеризуются высокой активностью. Их свойства существенно зависят от методики приготовления. Поэтому значительный научный и практический интерес представляет как синтез слабоагломерированных наночастиц (La,Sr)MnO₃, которые могли бы использоваться при получении толстых ферромагнитных пленок методом трафаретной печати (screen printing), так и повышение эффекта колоссального магнитосопротивления за счет влияния на обменное взаимодействие путем частичного изо- и гетероаллотного замещения в катионных подрешетках.

При получении (La,Sr)MnO₃ методом твердофазных реакций [70, 71] и осаждением из ра-

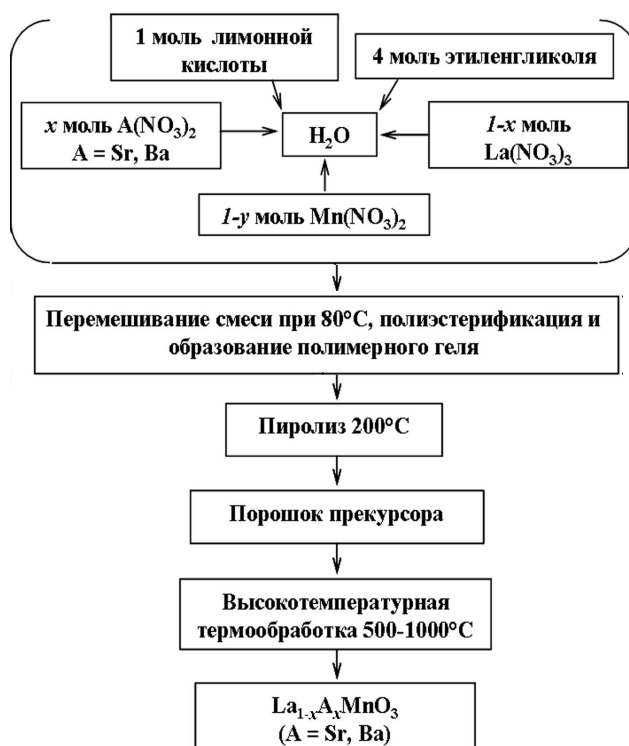


Рис. 4. Схема золь-гель синтеза твердых растворов La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr, Ba).

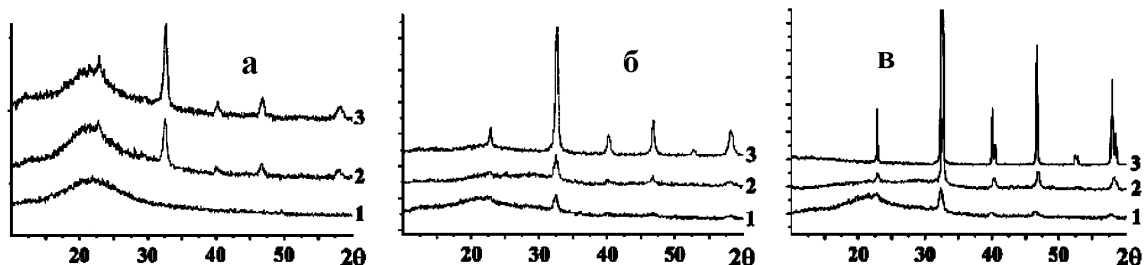
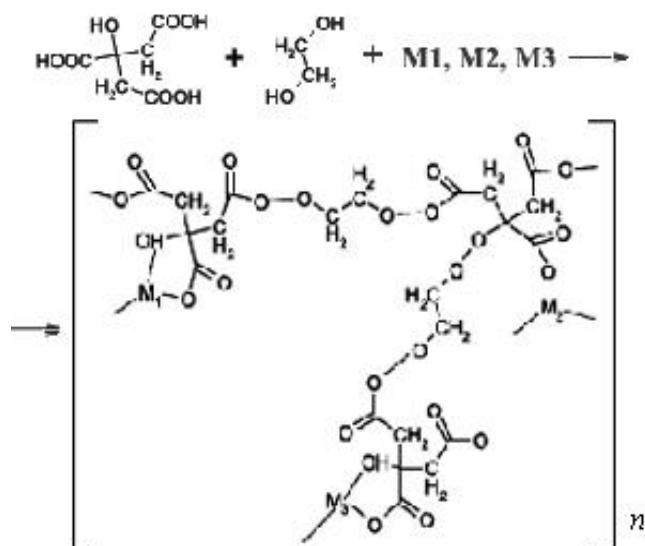


Рис. 5. Рентгенограмма прекурсора образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ после термообработки при различных температурах: 400 (1), 600 (2) и 800 °C (3). pH геля 1.5 (а), 6 (б) и 9 (в).

створов [72, 73] однофазная структура образуется при высоких температурах ($T > 1000$ °C), что делает невозможным применение этих методов для синтеза наночастиц. Поэтому нами исследовалась возможность синтеза кристаллических наночастиц $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ золь–гель методом. Синтез проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 4 и описанной в работе [70].

Добавление гелеобразующих агентов к растворам солей металлов и последующее нагревание полученного раствора приводит к образованию гетероядерных комплексов металлов с лимонной кислотой и полимеризации лимонной кислоты с этиленгликолем по реакции [74–75]:



Полимеризацию геля проводили при различных значениях pH. Для контроля pH в результирующий гель был добавлен раствор аммиака, а затем раствор выпаривали, чтобы сформировать прекурсор порошка.

На рис. 5 и 6 показаны рентгенограммы порошковой дифракции и фотографии электронной микроскопии порошков, приготовленных при разных pH геля и температурах термообработки.

Рентгенограмма прекурсора, синтезированного из кислого раствора (pH 1.5), при 400 °C (рис. 5) содержит только широкое гало в диапазоне $2\theta = 20\text{--}25^\circ$, которое указывает на его аморфное состояние. Термообработка при температурах выше 500–600 °C приводит к кристаллизации образца. Согласно результатам электронной дифракции, порошок представляет собой смесь аморфных и кристаллических частиц (рис. 6). Кристаллические частицы имеют размер 20–50 нм и образуют плотные агломераты размером 500–2000 нм. Аморфные частицы находятся в агломератах. Результаты электронной дифракции и рентгенографии показывают, что аморфные частицы состоят из углерода, который не окисляется при пиролизе геля.

Рентгенограммы образцов, полученных при pH геля 6 (рис. 5, б) после термообработки при 400 °C, также свидетельствуют о присутствии аморфных и кристаллических частиц. Однако содержание кристаллической фазы выше, в отличие от образцов, синтезированных при pH геля 1.5. Более того, после термообработки при 800 °C образец является однофазным, но наблюдается небольшое уширение пиков. Образцы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, синтезированные при pH 6 и после термообработки при 800 °C, содержат агломераты (рис. 6, б). Эти агломераты состоят из более мелких агрегатов, которые образованы наночастицами с размером зерна 50–70 нм.

На рентгенограммах образцов, полученных при pH геля 9 (рис. 5, в), после термообработки наблюдаются только кристаллические частицы. Рентгеновские пики узкие, что указывает на вы-

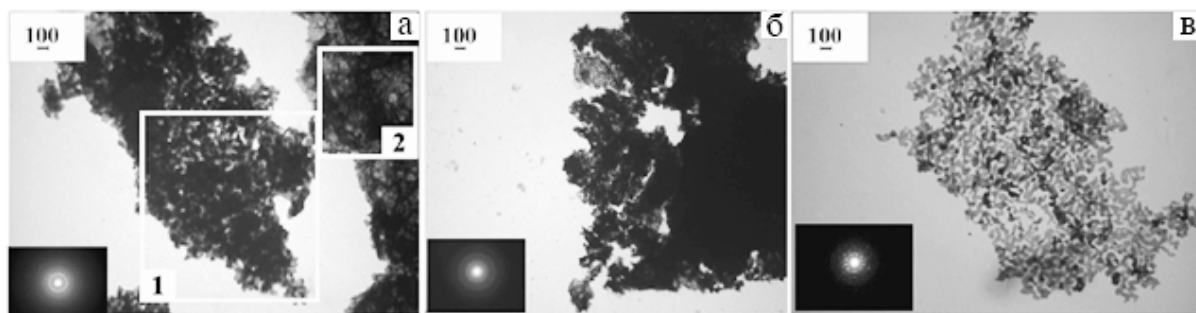


Рис. 6. Электронные микрофотографии образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, синтезированных при температуре 800°C в течение 2 ч. pH геля 1.5 (а), 6 (б) и 9 (в). Порошок (а) содержит кристаллическую (1) и аморфную частицы (2).

сокую степень кристалличности образца. Порошки состоят из “мягких” агломератов с рыхлой структурой, частицы имеют размер 40—50 нм (рис. 6). В работах [76, 77] влияние pH объясняется следующими факторами. В случае кислого раствора (pH 1.5) образуются комплексы металлов с лимонной кислотой, а затем происходит полимеризация с этиленгликолем. В случае щелочного раствора (pH 9) образуются гидроксиды металлов и затем они связываются с полимерным гелем водородными связями.

В табл. 5 представлен фазовый состав при разной температуре, который наблюдали при синтезе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ используя различные методы. Как видно из таблицы, применение золь-гель метода обеспечивает получение кристаллических наночастиц с однофазной структурой перовскита при достаточно низкой температуре (870 K). Этот метод использован при синтезе наночастиц $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ и толстых пленок на их основе.

Свойства манганитов структурного типа ABO_3 определяются несколькими параметрами: уровнем легирования, средним размером катионов А, их степенью разупорядочения и валентным состоянием катионов в подрешетке В. Установлено, что даже небольшие деформации элементарной перовскитной ячейки (то есть увеличение длины связи $\text{Mn}-\text{O}$ или уменьшение угла $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$) существенно изменяют свойства материала [78—81]. Также показано, что ферромагнитный двойной обмен максимален вблизи $x = 1/3$ и при значении среднего ионного радиуса $\langle r_A \rangle \approx 1.24 \text{ \AA}$. Отклонение $\langle r_A \rangle$ от оптимального значения приводит к росту искажения кристаллографической структуры. Исходя из

этого, отклонение угла $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ от 180° в сторону меньших значений ослабляет ферромагнетизм и увеличивает тенденцию к локализации носителей заряда. Эффект, вызванный изменением $\langle r_A \rangle$, довольно сильно меняет электрическое сопротивление и магнитное состояние.

Влиять как на структурные изменения в $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, так и на величину обменного взаимодействия в $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ можно замещениями и в подрешетке марганца, и в подрешетке лантана. Имеются данные о замещении ионов марганца как магнитными (Co , Ni , Fe ...), так и не магнитными (Ge , Al , Cu ...) элементами [82—85]. Показано, что замещение марганца медью не только ослабляет так называемый двойной обмен между ионами марганца [83], но и меняет всю систему конкурирующих взаимодействий в манганитах. В то же время ионы железа могут значительно изменить магнитные, электрические и магниторезистивные свойства, хотя и не участвуют в двойном обмене [86]. Ионы хрома смещают фазовый переход до комнатной температуры, вызывая переход из анти- в ферромагнитное состояние [87]. Ионы титана сильно уменьшают спонтанную намагниченность и точки Кюри [88]. Однако имеющиеся литературные результаты трудно анализировать, как и предсказывать свойства легированных манганитов, потому что отсутствуют сведения о степени окисления ионов, участвующих в замещении. Кроме того, имеющиеся немногочисленные данные о степени окисления ионов противоречивы [83, 85, 89]. Потому нами было проведено изучение влияния замещений в подрешетке марганца $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ на электрофизические свойства и на степень окисления ионов, участвующих в замещениях.

Т а б л и ц а 5

Фазовый состав порошков манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от метода синтеза*

T , К	Метод твердофазных реакций	Осаждение из растворов	Золь–гель метод
870	$\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$, $\text{La}_2\text{O}_3(78)$, $\text{SrCO}_3(57)$, $\text{La}(\text{OH})_3(32)**$, $\text{SrO}(32)$, $\text{P}(8)$, $\text{SrMnO}_3(8)$	$\text{P}(100)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$, $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$, $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$, $\text{SrCO}_3(3)$	$\text{P}(100)$
970	$\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$, $\text{La}_2\text{O}_3(78)$, $\text{SrCO}_3(57)$, $\text{La}(\text{OH})_3(32)**$, $\text{SrO}(32)$, $\text{P}(8)$, $\text{SrMnO}_3(8)$	$\text{P}(100)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$, $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$, $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$, $\text{SrCO}_3(3)$	$\text{P}(100)$
1070	$\text{La}_2\text{O}_3(100)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(97)$, $\text{P}(72)$, $\alpha\text{-SrMnO}_3(13)$	$\text{P}(100)$, $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(12)$, $\text{La}(\text{OH})_3(11)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(9)$, $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(5)$	$\text{P}(100)$
1270	$\text{P}(100)$, $\text{La}_2\text{O}_3(11)$, $\alpha\text{-SrMnO}_3(3)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(1.5)$	$\text{P}(100)$, $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$, $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(2)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$	$\text{P}(100)$
1320	$\text{P}(100)$, La_2O_3 (следы)	—	$\text{P}(100)$
1370	$\text{P}(100)$	$\text{P}(100)$, $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$, $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.7)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$	$\text{P}(100)$
1570	То же	$\text{P}(100)$, $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)	$\text{P}(100)$
1620	То же	$\text{P}(100)$	$\text{P}(100)$

* Цифры в скобках — относительная интенсивность наибольших рефлексов соответствующих фаз в %; ** появление $\text{La}(\text{OH})_3$ связано с поглощением фазой La_2O_3 воды из воздуха при хранении прокаленного образца в период от термообработки до получения рентгенограммы; P — перовскит.

Исследовали материалы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, в которых ионы марганца частично замещали ионами Cu, Fe, Cr, Ti. Все материалы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}\{\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}\}_x\text{O}_3$ имели структуру перовскита с пространственной группой $R\bar{3}c$. Химический анализ показал, что при $x=0$ кислородная нестехиометрия $\delta_0=0.035$, а доля Mn^{4+} в общем содержании Mn составляет $x_0=0.38$. Параметры кристаллической структуры керамических образцов, полученных методом рентгеновского полнопрофильного анализа Ритвельда, сравнивали с расчетными значениями в предположении различных моделей компенсации заряда примесей (табл. 6). Согласно данным ЯМР-спектроскопии [90], марганец в манганитах находится в состоянии Mn^{3+} и Mn^{4+} . Mn^{2+} может появляться, только если есть большое количество вакансий в подрешетке лантана [91]. Поэтому при изучении образцов, в которых проводили частичное замещение ионов марганца ионами меди, мы предполагали, что марганец находится только в степени окисления $3+$ и $4+$, тогда как медь может быть в разном состоянии ($1+$, $2+$, $3+$).

При расчетах использовали установленную в работе [92] взаимосвязь свободного объема элементарной ячейки V_{fs} с фактором толерантности t перовскита $A_{1-a}A'_aB_{1-b}B'_b\text{O}_{3\pm\delta}$: $V_{fs}=(V_{us}-V_{occ})/V_{us}=(1.20\pm 0.09)-(0.95\pm 0.09)t$, где V_{occ} — занятый объем элементарной ячейки, равный сумме объемов ионов и вакансий, рассчитанных исходя из ионных радиусов. Радиусы вакансий определяли по формулам, приведенным в работе [15]. При расчетах учитывали, что при комнатной температуре в твердом растворе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ионы Mn^{3+} сосуществуют в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях, причем $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}:\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}\sim 3:1$ [93].

Исходя из условия содержания Mn^{4+} в общем количестве марганца, $0.18\leq C_{\text{Mn}}^{4+}=0.50$ [78, 94], были рассчитаны концентрационные пределы замещений в манганитах, в которых может существовать однородная ферромагнитная фаза (табл. 6). Вне указанного диапазона преобладает тенденция к антиферромагнитному упорядочению, что приводит к появлению антиферромагнетизма или более сложных видов магнитного упорядочения.

Т а б л и ц а 6

Модели компенсации заряда при замещении марганца в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}$)

Номер модели *	М **				Модель вакансий		$X_{\min}^{****}$	$X_{\max}$
	Cu	Fe	Cr	Ti	катионных ($\delta > 0$) ***	анионных ($\delta < 0$)		
I			+		$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{6+} + 1/2(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
II			+		$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{6+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$		0.24	
III			+		$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{5+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
IV			+		$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{5+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$		0.24	
V			+	+	$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{4+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
VI			+		$3\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+} + \text{M}^{6+}$		0.07	
VII			+		$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{M}^{5+}$		0.11	
VIII		+	+	+	$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{4+}$		0.24	
IX	+	+	+	+	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{3+}$			0.24
X	+	+	+		$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{M}^{2+}$			0.08
XI	+				$3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Mn}^{4+} + \text{M}^{1+}$			0.048
XII	+	+	+	+	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{3+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{3+} + \text{V}_0^{..}$	0.24	
XIII	+	+	+		$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{2+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{2+} + \text{V}_0^{..}$		0.24
XIV	+				$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{1+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{1+} + \text{V}_0^{..}$		0.24
XV	+	+	+		$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{V}_0^{..}$	0.24	
XVI	+				$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{1+} - (\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{1+} + 3\text{V}_0^{..}$	0.24	
XVII	+	+	+	+	$3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ABO}_3 + (\text{V}_A + \text{V}_B) + 6\text{h}^+$		—	—

* В моделях I–V с увеличением содержания М величина δ возрастает, в VI–XI не изменяется, в XII–XVI уменьшается, достигая нуля при x_{C} . В модели XVII рассматриваются только собственные дефекты по Шотки, вводимая добавка явным образом участие в модели не принимает [78]; ** знаком “+” отмечены проанализированные модели, а цветом выделены модели, которые реализуются в замещенных манганитах по данным рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений; *** при расчетах принимали, что в замещенных манганитах соотношение $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{IS}}^{3+}$ сохраняется; **** $X_{\min}$ и $X_{\max}$ — предельные содержания немагнитной добавки, замещающей марганец, при которых существует однородная ферромагнитная фаза (определяется условиями $C_{\text{Mn}}^{4+} = 0.18$ и $C_{\text{Mn}}^{4+} = 0.50$ соответственно).

Как видно из рис. 7, а, наблюдаемые экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки и межатомных расстояний $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ от содержания меди согласуются с моделью X компенсации заряда меди в подрешетке марганца в виде $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$.

Характер зависимости намагниченности насыщения $M_s(x)$ в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ сильно изменяется вблизи $x = 0.07$: для малых x (≤ 0.07) намагниченность насыщения несколько уменьшается, что согласуется с расчетной кривой для модели X ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$), а в области $x > 0.07$ — уменьшается намного сильнее с ростом x (рис. 8). При расчетах принима-

ли, что намагниченность $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ (спин $S=2$) = 4, $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ ($S=1$) = 2, (спин $S=3/2$) = 3 μB (μB — магнетон Бора) [95]. Для образцов с $x \leq 0.070$ спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) представляют собой одиночную линию, а при $x > 0.070$ наблюдаются две хорошо разрешаемые линии поглощения, отвечающие двум различным магнитным фазам (рис. 9) [96]. Полученные данные хорошо согласуются с пределом существования однородной ферромагнитной фазы для модели X (табл. 6).

Особенностью системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, в которой ионы марганца частично замещались ионами железа, является то, что ионы Fe^{3+} , как и

Mn^{3+} , могут находиться в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях. Экспериментально наблюдаемые зависимости удалось описать только моделью $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (IX) в предположении, что соотношение ионов железа в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии такое же, как и марганца — $\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Fe}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$. С увеличением содержания железа в широком интервале концентраций форма спектров ФМР не претерпевает значительных изменений [97], что согласуется с концентрационным пределом добавки для выбранной модели X (табл. 6).

Экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки и межатомных расстояний в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, где ионы марганца частично замещали ионами хрома, хорошо совпадают с двумя расчетными зависимостями, которым соответствуют следующие механизмы компенсации заряда $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (IX) и 2Mn^{3+}

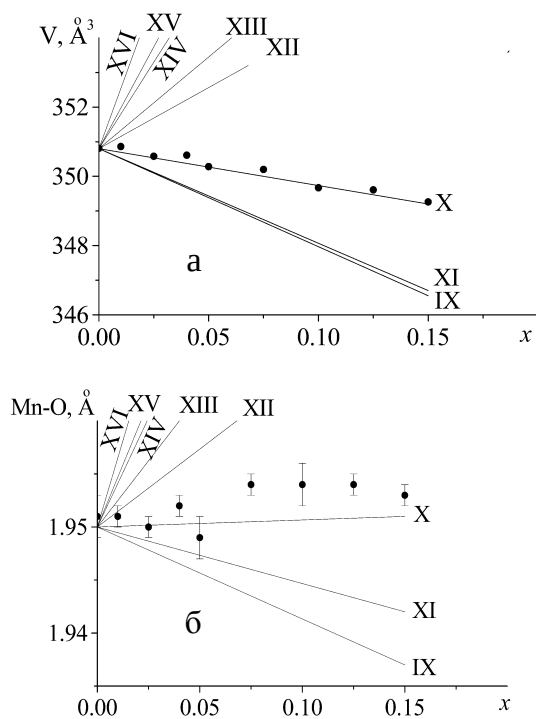


Рис. 7. Зависимости объема элементарной ячейки V и межатомных расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ материалов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (б) от величины x , определенные экспериментально (точки) и рассчитанные в предположении различных моделей компенсации заряда добавки в подрешетке марганца (номера соответствуют номерам моделей в табл. 6).

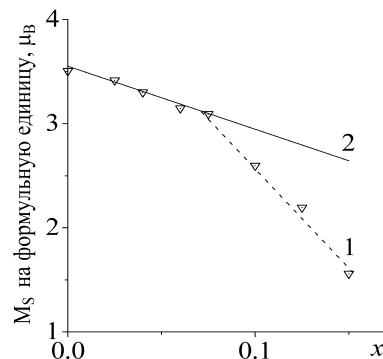


Рис. 8. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости намагниченности насыщения материалов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при 10 К в магнитном поле 4000 кА/м.

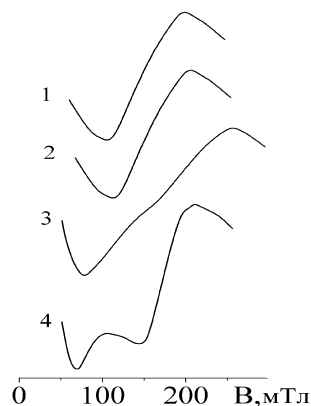


Рис. 9. Спектры ферромагнитного резонанса образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с $x = 0$ (1); 0.025 (2); 0.05 (3); 0.08 (4). $T = 77$ К.

$\rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$ (X). Форма спектра ФМР в диапазоне концентраций хрома $0 \leq x \leq 0.12$ практически неизменна. На первый взгляд, это указывает на то, что реализуется модель IX ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), для которой интервал однородной ферромагнитной фазы должен быть значительно шире по сравнению с моделью X ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$). Однако, если хром может принимать участие в двойном обмене, то, учитывая одинаковую конфигурацию внешних электронных оболочек Mn^{4+} и Cr^{3+} ($3d^3$) и Mn^{3+} и Cr^{2+} ($3d^4$), приходим к модели $3d^3 \rightarrow 3d^4$ (IX), для которой однородная ферромагнитная фаза наблюдается в широком интервале замещений. Поэтому по результатам магнитных исследований, проведенных нами, нельзя различить механизмы IX и X в системе, где Cr частично замещает Mn.

Экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки материалов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ от содержания титана имеют нелинейный характер (рис. 10), что не позволяет описать зависимость единственной моделью, в том числе $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, предполагаемой в работах [88, 98]. В то же время при $x > 0.17$ зависимость $V(x)$ параллельна прямой, рассчитанной согласно модели VIII: $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (рис. 10, врезка). Кроме того, расчеты показывают, что при $x > 0.17$ зависимость $V(x)$ хорошо описывается указанной моделью в предположении $\delta = 0$. Следовательно, при $x > 0.17$ реализуется модель $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, в интервале замещений марганца титаном $0 \leq x \leq 0.17$ дополнительно происходит уменьшение величины кислородной нестехиометрии δ . Уменьшение δ возможно в результате протекания процесса XII (табл. 6). Однако процесс XII предусматривает изменение модели компенсации заряда и, соответственно, характера зависимости $V(x)$ при $x = 0.07$, что не подтверждается экспериментально (рис. 10). При замещении марганца титаном в интервале $0 \leq x \leq 0.17$ в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ происходит изменение количества собственных дефектов, аналогично тому, что наблюдается в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при замещении лантана стронцием [99] (рис. 11). Этот процесс описывается моделью XVII, в которой участвуют дефекты по Шоттки [100]. Реализация такого механизма приводит к слабому изменению магнитных свойств с изменением концентрации титана до $x < 0.17$ [101].

На основании проведенных исследований показано, что при замещении ионов марганца ионами меди в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ компенсация заряда описывается моделью $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$, согласно которой медь находится в степени окисления 2+. При замещении ионов марганца ионами железа в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ компенсация заряда описывается моделью $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, при этом наблюдается то же соотношение железа в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии, как и у марганца. В то же время при замещении ионов марганца ионами хрома в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ компенсация заряда может быть описана моделью $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и, возможно, $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$, если ионы хрома могут принимать участие в двойном обмене. Компенсация

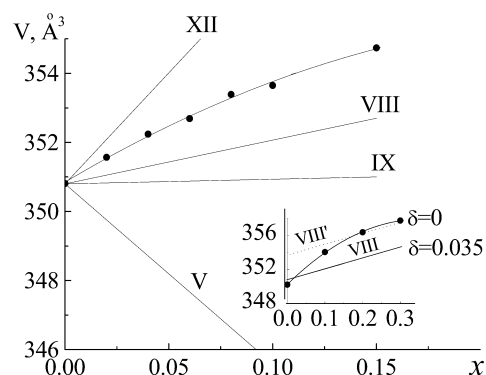


Рис. 10. Зависимость объема элементарной решетки образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ от содержания титана x , определенная экспериментально (точки) и рассчитанная (линии) в предположении различных моделей компенсации заряда при замещении ионов марганца ионами титана (номера соответствуют табл. 6). На врезке представлены данные работы [88].

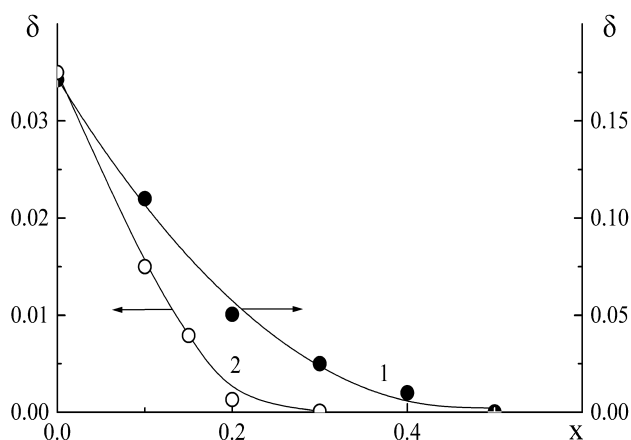


Рис. 11. Зависимость коэффициента нестехиометрии по кислороду от степени замещения лантана стронцием в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ по данным гравиметрических исследований [10] (1) и от степени замещения марганца титаном в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ по данным структурных исследований данной работы (2).

заряда при замещении марганца титаном в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ происходит по уравнению $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ и осложнена изменением концентрации собственных дефектов манганита.

Исследование влияния частичного замещения ионов марганца ионами меди, железа, хрома и титана показало, что величина магниторезистивного эффекта существенно не изменяется и находится в пределах 8–12 %. Поэтому нами изучалась возможность повышения маг-

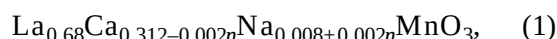
Т а б л и ц а 7

Расчетный (Р) и фактический (Ф) составы керамики $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$, спеченной при различных температурах, ее кажущаяся плотность и максимальные значения магнитосопротивления ($MR_{\text{макс}}$) для $H=1.2$ МА/м

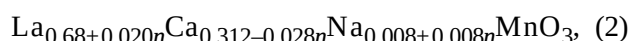
Расчетный состав	ФЗМп		ρ , г/см ³	$MR_{\text{макс}}$, %	Фактический состав
	Р	Ф			
$T_{\text{спек}} = 1620 \text{ К/3ч}$					
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.008}\text{MnO}_3$	3.328	3.337	5.80	42	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.0034}\bullet_{0.0046}\text{Mn}^{3+}_{0.663}\text{Mn}^{4+}_{0.337}\text{O}_{3.0022}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.010}\text{MnO}_3$	3.330	3.335	5.78	31	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.0042}\bullet_{0.0058}\text{Mn}^{3+}_{0.665}\text{Mn}^{4+}_{0.335}\text{O}_{3.000}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.012}\text{MnO}_3$	3.332	3.338	5.77	25.5	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.0050}\bullet_{0.0070}\text{Mn}^{3+}_{0.662}\text{Mn}^{4+}_{0.338}\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$	3.316	3.322	5.78	48.5	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.0060}\bullet_{0.0100}\text{Mn}^{3+}_{0.678}\text{Mn}^{4+}_{0.322}\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.024}\text{MnO}_3$	3.304	3.310	5.90	38.5	$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.0097}\bullet_{0.0143}\text{Mn}^{3+}_{0.690}\text{Mn}^{4+}_{0.310}\text{O}_{2.996}$
$T_{\text{спек}} = 1650 \text{ К/3ч}$					
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.008}\text{MnO}_3$	3.328	3.337	5.87	30	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.0033}\bullet_{0.0047}\text{Mn}^{3+}_{0.663}\text{Mn}^{4+}_{0.337}\text{O}_{3.0021}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.010}\text{MnO}_3$	3.330	3.336	5.83	28	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.0038}\bullet_{0.0062}\text{Mn}^{3+}_{0.664}\text{Mn}^{4+}_{0.336}\text{O}_{3.000}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.012}\text{MnO}_3$	3.332	3.338	5.78	23	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.0045}\bullet_{0.0075}\text{Mn}^{3+}_{0.662}\text{Mn}^{4+}_{0.338}\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$	3.316	3.323	5.80	45	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.0055}\bullet_{0.0105}\text{Mn}^{3+}_{0.677}\text{Mn}^{4+}_{0.323}\text{O}_{2.998}$
$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.024}\text{MnO}_3$	3.304	3.310	5.85	41	$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.0084}\bullet_{0.0156}\text{Mn}^{3+}_{0.689}\text{Mn}^{4+}_{0.3105}\text{O}_{2.995}$

ниторезистивного эффекта в $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ путем частичных замещений в подрешетке лантана. В частности, была исследована система $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3 \pm \delta$.

Изучали две схемы замещения:



где $n=0, 1, 2$, в которой часть ионов кальция замещалась ионами натрия, и



где $n=0, 1, 2$, в которой часть ионов кальция замещались одновременно ионами натрия и лантана. В первом случае следует ожидать повышения формального заряда марганца (ФЗМп), а во втором — понижения, что позволяет исследовать влияние ФЗМп и образующихся А-вакансий на величину MR (табл. 7).

Образование перовскитоподобной структуры с ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$ в исследованных схемах замещения 1 и 2 происходит около 1230 К. При температуре термообработки выше 1500 К наблюдается сверхструктурное упорядочение, которое соответствует орторомбической пространственной группе $Pbmn$. Большинство авторов, исследующих

натриевые замещения в А-позициях манганитов, исходят из того, что потери натрия во время синтеза отсутствуют [102—105]. Между тем наши данные свидетельствуют о заметных потерях натрия, составляющих от 9—10 % при 1230 и до 76—77 % при 1650 К. В итоге в подрешетке лантана исследуемых манганитов образуются вакансии, доля которых увеличивается с ростом температуры. Химический анализ содержания натрия и марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) позволил определить количество вакансий в А-позициях и коэффициент кислородной нестехиометрии δ (рис. 12). Как видно из рисунка, в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ с замещением по схеме 1 при $n=1, 2$ можно добиться условия, при котором величина δ близка к нулю, но в этом случае ФЗМп > 3.33 (табл. 7). Напротив, замещение по схеме 2 в $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ позволяет при $n=1$ и 1620 К приблизить ФЗМп к оптимальному значению 3.33 и выполнить условие $\delta \approx 0$. Дальнейшее повышение температуры спекания керамики и степени замещения натрием приводит к значительной кислородной нестехиометрии. Наиболее высокие значения магниторезистивного эффекта ожидаются в расчетном составе манганита $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$ [106—109].

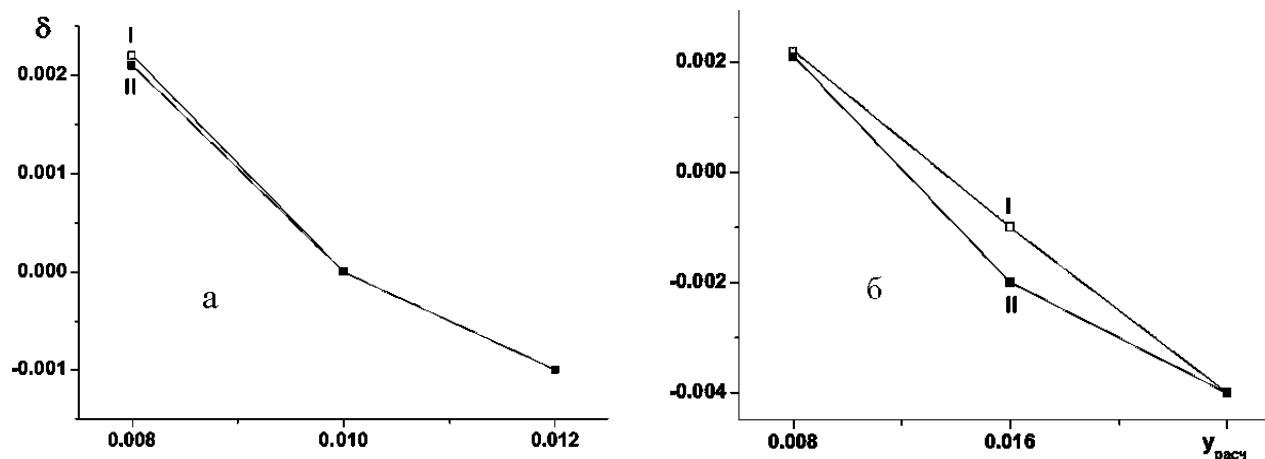


Рис. 12. Изменение коэффициента кислородной нестехиометрии δ в зависимости от расчетного содержания натрия $y_{\text{расч}}$ твердых растворов $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ с замещениями по схемам 1 (а) и 2 (б), после термообработки при 1620 К/3ч (I) и 1650 К/3ч (II).

Температурные зависимости величины магнитосопротивления керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$, полученных по схемам замещения 1 и 2 в магнитном поле напряженностью 1.2 МА/м, приведены на рис. 13. Как видно из рис. 13, а, максимальное значение MR в схеме 1, равное 42 %, наблюдается при $n=0$ и температуре спекания 1620 К/3ч. Повышение содержания натрия и температуры термообработки до 1650 К приводит к снижению пика MR и смещению его максимума в сторону больших температур, с одновременным возникновением асимметричного низкотемпературного плеча. Это может быть связано с возникновением состояния зарядового упорядочения при $\Phi\text{ЗМn} > 3.33$ [110] и с увеличением вклада в MR спин-зависимых процессов межзеренной границы [111].

Замещение по схеме 2 в твердых растворах $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ позволяет достичь при $n=1$ и температуре спекания 1620 К максимального значения MR (48 %). При этом наблюдается уширение верхней части пика MR , что, возможно, связано с сосуществованием двух ферромагнитных фаз, формирующихся вокруг ионов Ca^{2+} и Na^+ [24]. Максимальные значения MR наблюдаются при концентрациях вакансий в подрешетке А, близких к 1 % мол., которые об-

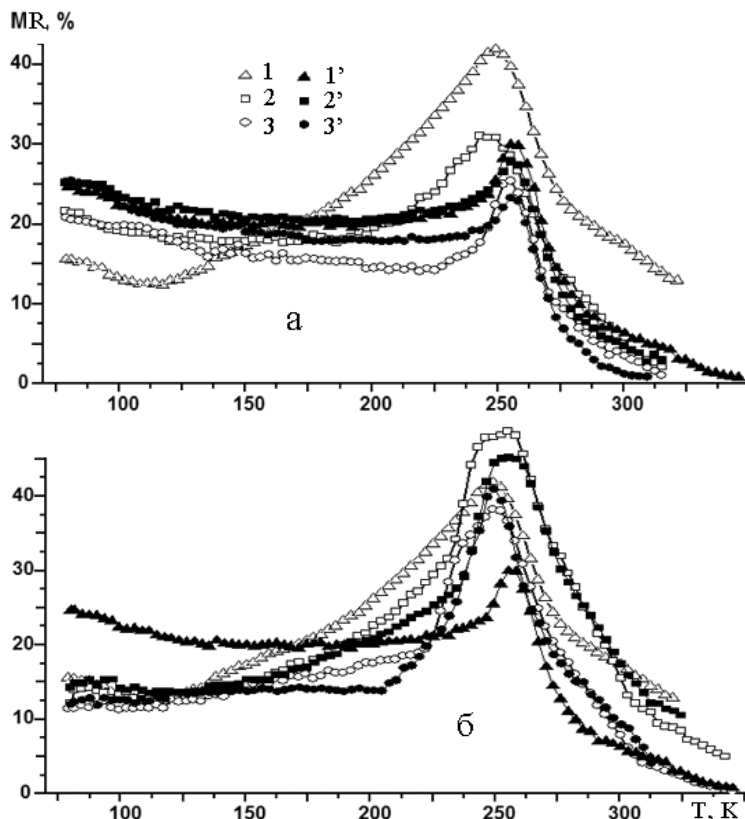


Рис. 13. Температурные зависимости магнитосопротивления керамических образцов (при $H=1.2$ МА/м) твердых растворов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ с замещением по схеме 1 (а) и 2 (б), спеченных при 1620 К/3ч (1–3) и 1650 К/3ч (1'–3'). $n=0$ (1, 1'), 1 (2, 2'), 2 (3, 3').

разовались в результате испарения натрия при высоких температурах (табл. 7). Таким обра-

зом, весьма незначительные изменения концентрации вакансий в А-подрешетке могут оказывать существенное влияние на магнитные и электрические свойства манганитов.

Зависимость температуры Кюри от степени замещения натрием и условий спекания твердых растворов $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$, согласно схемам замещения 1 и 2, представлена на рис. 14. Как видно из рисунка, T_C твердых растворов сложных манганитов изменяется в пределах 246—257 К и зависит от схемы замещения, а также от температуры термообработки.

В результате проведенных исследований получены материалы, характеризующиеся высокой величиной магнитосопротивления (около 48 % в магнитном поле 1.2 МА/м), которая превосходит известные в литературе данные [109, 112].

3.3. Сегнетомагнитные композиционные материалы на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/(\text{Ba,Y})\text{TiO}_3$

При создании многослойных структур на основе сегнетоэлектрических и ферромагнитных слоев как сегнетоэлектрическую фазу используют пьезоматериалы [113—115]. В качестве сегнетоэлектрической фазы можно применять также материалы, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС). В этом случае не исключается взаимодействие электрических и магнитных свойств по двум причинам. Во-первых, материалы с ПТКС являются полупроводниками *n*-типа, в то время как ферромагнитные материалы на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ — полупроводники *p*-типа, поэтому на границе раздела должна образовываться область объемного заряда, чувствительная к внешнему электрическому полю. Во-вторых, ПТКС эффект в сегнетоэлектрической фазе обеспечивает высокую чувствительность свойств многослойной системы к действию электрического поля.

В связи с этим осуществлен синтез и исследованы свойства многослойной системы на основе пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных методом трафаретной печати на подложки из поликора ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), и комплексно легированных соединений на основе титаната бария, свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля [109, 116].

Для получения пленок методом трафарет-

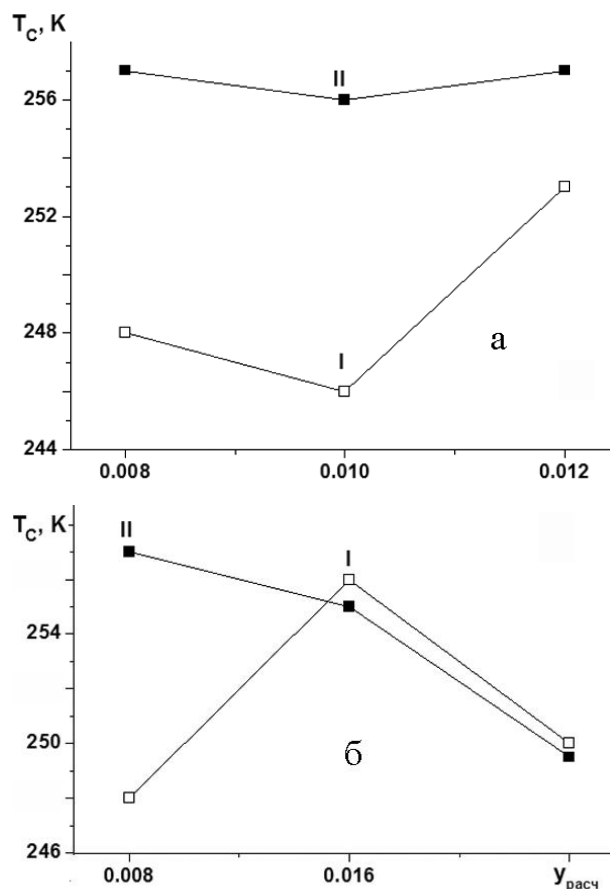


Рис. 14. Зависимость температуры Кюри от степени замещения натрием согласно схемам 1 (а) и 2 (б) после спекания керамики $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ при температурах 1620 (I) и 1650 К (II).

ной печати предварительно синтезировали золь-гель методом мелкодисперсный порошок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ [117]. При приготовлении гомогенного коллоидного раствора для нанесения пленок использовали синтезированные наночастицы и этиленгликоль как коллоидный растворитель. Пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ наносили на подложки толщиной 200 мкм методом трафаретной печати с последующей термообработкой при температуре 1440 К в течение 2 ч.

В качестве подложек применяли керамику на основе легированного титаната бария, обладающую эффектом ПТКС. Эталонной подложкой служил поликор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ как непроводящий материал, не имеющий нелинейных свойств.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$,

используемые для получения пленок, являются однофазными и характеризуются ромбоэдрической структурой перовскита с пространственной группой $R\bar{3}c$. Материалы, которые применялись в качестве подложек при нанесении пленки манганита, также являются однофазными и характеризуются структурой тетрагонального перовскита с пространственной группой $P4mm$ ($Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$) и ромбоэдрической структурой с пространственной группой $R\bar{3}c$ (Al_2O_3).

Анализ рентгенограмм исследованных образцов показал, что пленки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, полученные на подложках различных химических составов и структуры, являются однофазными, однако характеризуются разной пространственной ориентацией кристаллической решетки. На рис. 15 (кривая 1) приведен фрагмент рентгенограммы объемного образца $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, на котором показаны рефлексы (110) и (104), имеющие близкие значения интенсивности, что соответствует расчетным данным. Для пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, нанесенных на подложки из Al_2O_3 , ориентация происходит в направлении $\langle 001 \rangle$, что приводит к усилению рефлексов от кристаллографической плоскости (104) и близких к ней. Для остальных систем, как видно из рис. 15, интенсивности пиков перераспределены, что указывает на существование преимущественной ориентации, направленной вдоль кристаллографической плоскости (110). Как известно, параметр текстуры может указывать на наличие преимущественной ориентации (при $G \neq 0$ и $G \neq 1$) или ее отсутствие (при $G = 0$ и $G = 1$) [118].

Для определения толщины полученных пленок проведены электронно-микроскопические исследования (рис. 16), результаты которых показали, что толщина всех полученных пленок составляет ~ 100 нм.

На рис. 17 показаны температурные зависимости сопротивления объемного образца и пленок состава $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, нанесенных на различные подложки. Для пленки, полученной на подложке из поликора (кривая 2), температура, при которой наблюдается максимум электрического сопротивления (T_{max}), снижается по сравнению с объемным образцом $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ (кривая 1). В то же время для пленки, нанесенной на подложку из $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$, максимум сопротивления смещается в область более высоких температур по сравнению с керами-

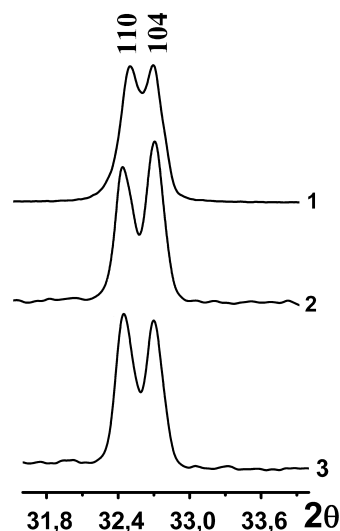


Рис. 15. Фрагмент рентгенограммы $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ в виде объемного образца (1) и пленки, нанесенной на $\alpha-Al_2O_3$ (2) и $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$ (3).

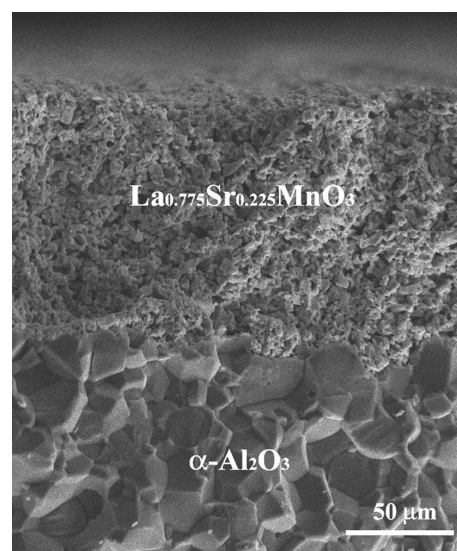


Рис. 16. Электронная микрофотография пленки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, нанесенной на подложку $\alpha-Al_2O_3$.

кой. Данный эффект может быть вызван изменением направления преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [119]. На электросопротивление пленок влияют также характеристики частиц, в частности, структурная и магнитная разупорядоченность, а также отклонения химического состава от номинального по гра-

ницам зерен [120]. Следует также учитывать, что неоднородная упругая деформация пленок манганитов увеличивает разброс в значениях эффективной длины связей между ионами марганца и кислорода, что вносит вклад в изменение $T_{\max}$ [121, 122].

На рис. 18 показаны температурные зависимости магнитосопротивления, измеренного в поле $H=1200$ кА/м для образцов $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ в поликристаллическом и пленочном виде. В соответствии с литературными данными [123, 124] магнитосопротивление монокристаллических образцов манганитов имеет максимум вблизи температуры перехода металлический ферромагнетик—диэлектрический парамагнетик (температуры Кюри T_C) и уменьшается при отклонении температуры от T_C . В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ($T < T_C$) появляется дополнительный вклад

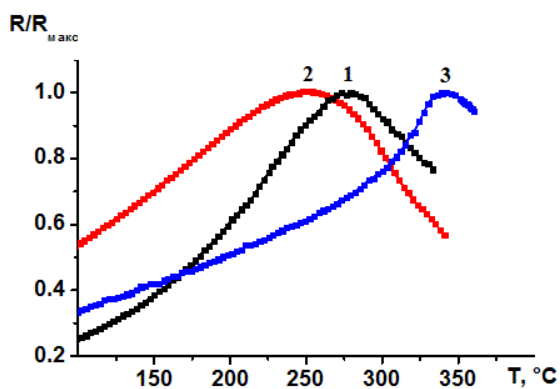


Рис. 17. Зависимость нормированного сопротивления от температуры для объемного образца $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1) и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) и $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (3).

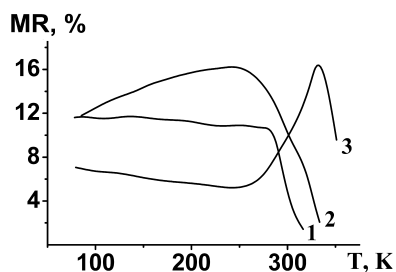


Рис. 18. Температурная зависимость магнитосопротивления для объемного образца $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1) и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) и $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (3).

в MR , который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеиванием носителей заряда в межзеренной области [123] или спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы [120]. В объемном образце $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, а также в пленках, нанесенных на подложки из легированного титаната бария, хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (рис. 18), что позволяет надежно определить температуру Кюри T_C этих образцов как температуру пика на кривой $MR(T)$. Зависимость $MR(T)$ для пленки на подложке из поликора имеет вид, характерный для образцов с сильно уширенным фазовым переходом, наблюдающимся в сильно неоднородных или напряженных манганитах [122]. Таким образом, наши данные показывают, что температуры фазовых переходов для пленок, полученных на подложке из поликора и легированного титаната бария, различны, что, очевидно, связано с различием в пространственной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [125].

В работе [122] обсуждается перспективность использования пленочных композитов на основе структур замещенный манганит лантана — легированный титанат бария в устройствах, магнитными или магниторезистивными свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля. В качестве механизмов магнитоэлектрической связи рассматриваются обратный пьезоэлектрический эффект и эффект, связанный с образованием избыточного заряда на границе раздела пленка — подложка [122]. Для проверки возможности проявления подобных эффектов в структурах, синтезированных нами на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/(\text{Ba,Y})\text{TiO}_3$, мы провели эксперименты по изучению влияния электрического поля на свойства пленок замещенного манганита лантана.

На рис. 19 показана структура пленки на подложках, которая использовалась для изучения влияния нелинейных свойств подложек на свойства пленки манганита. Электрическое сопротивление и магнитосопротивление пленок определяли, используя электроды 4 и 5. Измерения проводили как при наложении внешнего магнитного и/или электрического поля, так и без поля. На рис. 20 приведен пример зави-

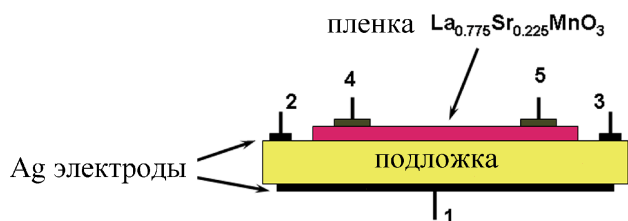


Рис. 19. Структура на основе пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на различные подложки: 1, 2, 3 — электроды, нанесенные на подложку; 4, 5 — электроды на пленке.

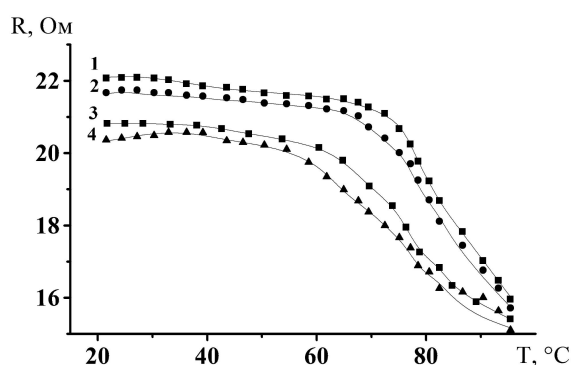


Рис. 20. Зависимость сопротивления пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку на основе замещенного $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, от температуры при приложении внешних электрического и магнитного полей: $H=1200$ кА/м, $U=0$ В (1); $H=1200$ кА/м, $U=20$ В между электродами 1 и 2 (2); $H=0$ кА/м, $U=0$ В (3); $H=0$ кА/м, $U=20$ В между электродами 1 и 2 (4).

симости электрического сопротивления от температуры и приложенного внешнего электрического поля для пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку на основе $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$. Как видно из представленного рисунка, при отсутствии напряжения и подаче напряжения между электродами 2 и 3 наблюдается резкое изменение наклона кривой $R(T)$ вблизи фазового перехода. При подаче напряжения между электродами 1 и 2 происходит смещение фазового перехода, а также снижение сопротивления пленки. Такие закономерности можно объяснить чувствительностью легированного титаната бария к внешнему электрическому полю и магнитоэлектрической связью между слоями, которая осуществляется посредством механизмов, описанных выше. Смещение максимума фазового перехода в пленке манганита, по-видимому, объясняется большей напряженностью элек-

трического поля, прикладываемого к подложке ($E=U/d$, где d — расстояние между электродами). Воздействие внешнего электрического поля, приложенного к подложке, слабо влияет на сопротивление пленки, в то время как при действии внешнего магнитного поля сопротивление пленки снижается (рис. 20, кривые 1, 2), что характерно для манганитов [121, 122]. В этом случае слабое влияние электрического поля на свойства системы замещенный манганит лантана — легированный титанат бария, возможно, связано с более слабой чувствительностью свойств последнего к электрическому полю.

Данные исследования впервые выявили возможность управления свойствами ферромагнитной пленки, нанесенной на сегнетоэлектрическую подложку, обладающую эффектом ПТКС. Параметры элементарной ячейки подложек и их преимущественная ориентация влияют на параметры элементарной ячейки пленок, что в свою очередь приводит к изменению электрических и магниторезистивных свойств пленки.

4. Возможные области применения мультиферроиков

Авторы работы [38] исследовали двухслойную систему, состоящую из монокристаллической подложки BaTiO_3 (001) толщиной 0.5 мм, на которую была нанесена эпитаксиальная пленка $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ толщиной 40 нм (рис. 21). Такая система характеризуется высоким магнитоэлектрическим эффектом $\alpha_{zz} = 230$ пс·м⁻¹. Подобные результаты получены на двухслойной системе, состоящей из подложки на основе монокристаллического сегнетоэлектрического реалаксора $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ и монокристаллической пленки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ($\alpha_{zz} = 60$ пс·м⁻¹) [39].

Сделано предположение о перспективности использования подобных систем в качестве **элементов магниторезистивной оперативной памяти** (magnetoresistive random-access memory, MRAM), в которых запись проводится в магнитном поле, а считывание информации — в электрическом поле. Однако для практического применения требуется повышение величины магнитоэлектрического эффекта [126].

На рис. 22 показан эскиз MRAM элемента [29]. Информация в двоичном виде сохраняется в направлении намагниченности (белые стрелки) нижнего ферромагнитного слоя, считывается

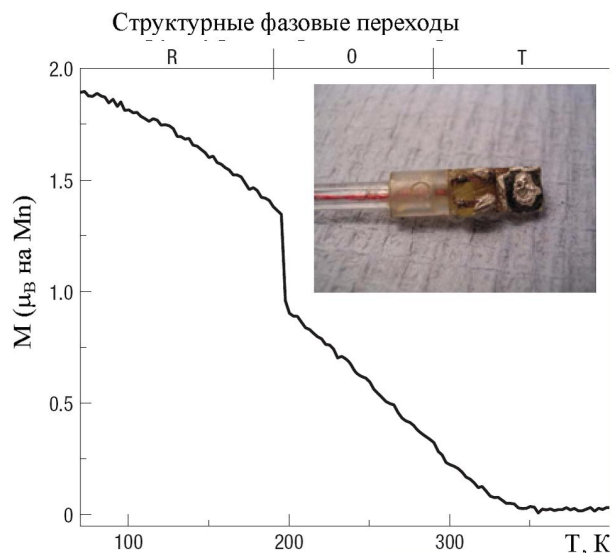


Рис. 21. Отклик ферромагнитной эпитаксиальной пленки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ на структурный фазовый переход в подложке BaTiO_3 [38]. Магнитное поле 1.6 кА/м.

по магнитному сопротивлению трехслойной структуры R_p (намагниченности двух ферромагнитных слоев параллельны), а записывается путем подачи напряжения (V) на мультиферроик, состоящий из сегнетоэлектрического и антиферромагнитного слоев (FE-AFM).

Магнетозлектрики можно использовать для **аккумулирования энергии** из блуждающих (паразитных) магнитных полей в промышленной среде (рис. 23, а). Переменное магнитное поле, присутствующее в окружающей среде, вызывает переменное механическое напряжение на пьезоэлектрическом слое из-за магнитострикции. Механи-

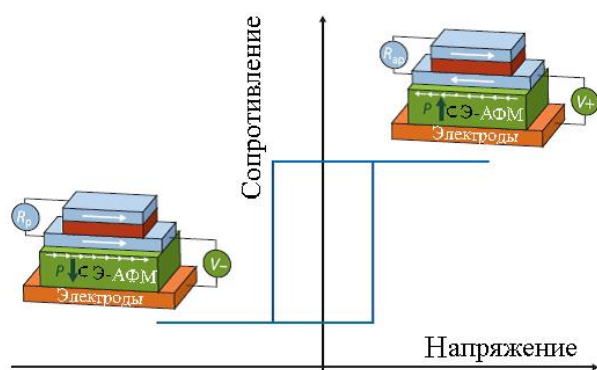


Рис. 22. Эскиз одного из возможных элементов MRAM [29].

ческое напряжение преобразуется в электрический заряд на пьезоэлектрическом слое благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту.

Преобразования энергии вибрации в электричество в МЭ преобразователях возможно путем поворота магнитов, движение которых создает колеблющееся магнитное поле. Фирма Ferro Solutions (США) продемонстрировала устройство, основанное на таком подходе (рис. 23, б) [127]. Оно способно обеспечить плотность энергии 2.0 мВт на кубический дюйм с колебаниями от 20 до 120 Гц и ускорениями до 0.1 g. Такие устройства могут найти применение для контроля состояния конструкций и условий эксплуатации техники.

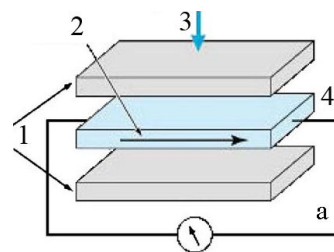


Рис. 23. а — Схема устройства для сбора паразитных магнитных полей; магнетостриктивный материал (1); направление поляризации (2); направление магнитной индукции (3); пьезоэлектрик (4); б — магнетозлектрическое устройство, собирающее энергию вибрации, изготовленное фирмой Ferro Solutions (США) (взято с сайта <http://www.ferrosi.com>).

Высокочувствительные датчики магнитного поля могут быть разработаны с использованием многослойных структур (геометрия ламината). В конструкции, где магнитное поле прикладывается к магнитострикционному слою, он деформируется, приводя к возникновению заряда в пьезоэлектрическом слое. В другом варианте датчик магнитного поля может быть изготовлен путем соединения через вязкую жидкость стеклометаллической ленты, отожженной в поле,

с резонирующей пьезоэлектрической пластиной. Переменное напряжение подается на пьезоэлектрическую пластину, которая производит продольные механические напряжения. При правильно подобранных компонентах динамическая составляющая механического напряжения в металлической ленте и пьезоэлектрике сравнимы, а статическая составляющая исключается вязкой жидкостью. Динамические нагрузки создают переменную электродвижущую силу (ЭДС) в окружающей катушке. При размещении в низкочастотном магнитном поле в катушке генерируется низкочастотная ЭДС, которая снимается с катушки обычными фазочувствительными устройствами. Предел обнаружения может достигать $6.9 \cdot 10^{-6}$ А/м [128].

Ламинаты Terfenol-D/PMN-PT и Fe-Ga/PMN-PT имеют сверхвысокую чувствительность к магнитному полю. Индуцированное напряжение линейно зависит от переменного напряжения магнитного поля в интервале от $\sim 10^{-11}$ Тл (или 10^{-7} Э) до 10^{-3} Тл (или 10 Э) [129—131]. Если ламинат работает в резонансе, можно обнаружить магнитное поле около 10^{-12} Тл.

В работе [132] описан высокочувствительный термостойкий магнитный датчик с использованием композитного ламината (рис. 24). В этом случае композитный ламинат состоял из магнитострикционного (Terfeno-D) и двух пьезоэлектрических слоев (ниобат лития). Зерна магнитострикционного слоя, который применяли в качестве заземленного электрода, были ориентированы в направлении X, а пьезоэлектрических пластин — поляризованы в противоположных направлениях оси Z. Композитный магнитный датчик был помещен в магнитное поле постоянного магнита и скреплен железным хомутом. Принцип работы датчика основан на том, что смещение хомута преобразуется в напряжение на пьезоэлектрическом материале. Датчик имел чувствительность 50 В/мм с рабочим диапазоном температур более 200°C [132]. Он может найти применение для обнаружения ферромагнитных объектов в высокотемпературной среде, например, в автомобильном и промышленном оборудовании.

Е.Квандт и соавторы сообщили о векторном датчике магнитного поля на основе многослойной структуры Fe-Co/Tb-Fe на пьезоэлектрическом монокристалле PMN-PT. Многослойная

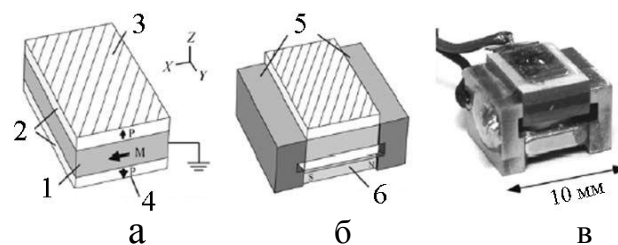


Рис. 24. Высокотемпературный магнитный датчик на основе ламината Terfenol-D и ниобата лития [132]: композитный ламинат (а); датчик с магнитом, скрепленные хомутом (б); устройство в собранном виде (в). 1 — магнитострикционный материал; 2 — пьезоэлектрический материал; 3 — отрицательный электрод; 4 — положительный электрод; 5 — хомут; 6 — магнит.

структура была напылена из слоев Tb-Fe (7 нм) и Fe-Co (10 нм) [133]. Ось поляризации пьезоэлектрической подложки направлена поперек плоскости кристалла. Магнитоэлектрический отклик структуры составлял ~ 7 мВ/см·Э по "жесткой" оси X. При отжиге пленок при 275°C и последующем охлаждении их в магнитном поле 220 мТл, приложенном вдоль "легкой" оси Y, МЭ эффект увеличился до 10 мВ/см·Э.

Кольцевые магнитоэлектрические ламинатные композиты могут использоваться как **датчики вихревых магнитных полей**, например, возникающих вокруг проводника, по которому протекает ток [134, 135]. Композит, содержащий магнитострикционный Terfenol-D с круговой намагниченностью и пьезоэлектрик $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) или PMN-PT с круговой поляризацией, показывает высокую чувствительность (до 5.5 В/см·Э) к вихревым магнитным полям. При комнатной температуре выходное напряжение почти линейно зависит от напряженности переменного магнитного поля в широком диапазоне магнитных полей $10^{-12} < H < 10^{-3}$ Тл на частотах между 1 Гц и 1 кГц. На рис. 25, а показан МЭ ламинат кольцевого типа, а на рис. 25, б — его отклик на подаваемые по проводнику прямоугольные импульсы. В случае применения МЭ датчика индуцируемое напряжение в 100 раз больше, чем при использовании катушки тороидального типа (100 витков), выходное напряжение которой сильно зависит от частоты, а если частота меньше 100 Гц, выходной сигнал не превышает уровня шумов.

Установлено, что МЭ ламинат, состоящий

водят к смещению частоты ФМР и сдвигу фазы. При приложении электрического поля $E = 8 \text{ кВ/см}$ поперек ЦТС был получен фазовый сдвиг $+90^\circ$. При изменении направления электрического поля на противоположное получали фазовый сдвиг с обратным знаком: -90° .

Представленные результаты свидетельствуют о том, что мультиферроики на основе многослойных систем являются перспективными для использования в качестве элементов магниторезистивной оперативной памяти, устройств для аккумулирования энергии паразитных магнитных полей, контроля вибраций, создания высокочувствительных датчиков магнитных полей, токов, усилителей напряжения, фильтров и резонаторов.

5. Заключение

В последнее десятилетие наблюдается большая активность исследователей в области синтеза, исследования свойств и создания лабораторных устройств на основе мультиферроиков с упорядочениями нескольких типов. Особый интерес представляют сегнетомагнитные материалы, в которых может быть реализовано взаимодействие электрической и магнитной подсистем. В известных однофазных сегнетомагнетиках магнитные и сегнетоэлектрические свойства, как правило, разнесены по температуре и проявляются слабо. Предстоит выяснить, существуют ли однофазные сегнетомагнитные мультиферроики, в которых две системы упорядочения (магнитная и электрическая) значительны в широком диапазоне температур, включая комнатную. В то же время, как показали исследования, значительного взаимодействия электрической и магнитной подсистем можно достичь в композиционных материалах, в частности, в многослойных структурах. Такие структуры, содержащие слои феррита и пьезоэлектрика, проявляют аномально большой магнитоэлектрический эффект, что делает их перспективными, в частности, для разработки датчиков и преобразователей магнитных полей.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто клас твердих тіл (мультиферроїки), в яких одночасно існують хоча б два з трьох типів упорядкування — магнітне, електричне та механічне. Показано, що в однофазних матеріалах взаємодія між підсистемами з різним упорядкуванням

незначна, в той час як в композиційних мультиферроїках така взаємодія є значно сильнішою. Це робить перспективним використання композиційних мультиферроїків для розробки ряду пристроїв, зокрема, датчиків і перетворювачів магнітних полів.

SUMMARY. A class of solids (multiferroics) has been considered, in which at least two of the three types of ordering (magnetic, electrical and mechanical) has to be occurred. It has been shown that in single-phase materials, the interaction between the subsystems with different ordering is slight, while in composite multiferroics, this interaction is much stronger. This fact makes composite multiferroics promising for the development of number of devices, in particular, sensors and transducers of magnetic fields.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aizu K. // Phys. Rev. -1970. -**B2**, № 3. -P. 754—772.
2. Schmid H. // Ferroelectrics. -1994. -**162**. -P. 665—885.
3. Смоленский Г.А., Чупис И.С. // Успехи физ. наук. -1982. -**137**, вып. 3. -С. 415—448.
4. Вeneвцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. -М.: Наука, 1982.
5. Богуславский С.А. Избранные труды по физике. -М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. -С. 231.
6. Смоленский Г.А. // Физика тв. тела. -1962. -**4**, вып. 5. -С. 1095—1098.
7. Недлин Г.М. // Там же. -1962. - **4**. -С. 3569.
8. Любимов В.Н. // Кристаллография. -1965. -**10**, вып. 4. -С. 520—524.
9. Мицек А.И., Смоленский Г.А. // Физика тв. тела. -1962. -**4**, вып. 12. -С. 3581.
10. Дзялошинский И.Б. // Журн. эксперимент. и теорет. физики. -1959. -**37**, № 3. -С. 881—882.
11. Астров Д.Н. // Там же. -1961. -**40**, вып. 4. -С. 1035—1041.
12. Smolensky G.A., Joffe V.A. // Commun. Colloque. Intern. de Magn. -Grenoble, 1958. -Commun. № 71.
13. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. техн. физики. -1958. -**28**, № 7. -С. 1491.
14. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Попов С.Н., Исупов В.А. // Там же. -1958. -**28**. -С. 2152.
15. Tamura H., Sawaguchi E., Kikuchi A. // Jpn. J. Appl. Phys. -1965. -**4**. -P. 621.
16. Gagulin V.V., Fadeeva N.V., Belous A.G. et al. // Phys. Status Sol. (a). -1977. -**44**. -P. 247—257.
17. Gagulin V.V., Fadeeva N.V., Belous A.G. et al. // Phys. Status Sol. -1978. -**A48**, № 1. -С. 183—189.
18. Боков В.А., Мельникова И.Е., Смоленский Г.А. // Журн. эксперимент. и теорет. физики. -1962. -**42**, № 2. -С. 643.
19. Вeneвцев Ю.Н., Жданов Г.С., Рогинская Ю.Е. и др. Сегнетомагнетики. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1968. -С. 155.

20. Blasse G. // Philips Res. Rep. -1965. -**20**. -P. 327.
21. Ramesh R., Spaldin N.A. // Nature Materials. -2007. -**6**. -P. 21—29.
22. Hill N.A. // J. Phys. Chem. -2000. -**B104**, № 29. -P. 6694—6709.
23. Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.E. // J. Electroceramics. -2002. -**8**. -P. 107—119.
24. Suchtelen J. // Philips Res. Rep. -1972. -**27**. -P. 28.
25. Van den Boomgaard J., Terrell D.R., Born R.A.J. et al. // J. Mater. Sci. -1974. -**9**. -P. 1705—1710.
26. Van den Boomgaard J., Terrell D.R., Scholing J.H. // Ibid. -1974. -**9**. -P. 1710—1715.
27. Van den Boomgaard J., Van Run A.M.J.G., Van Suchtelen J. // Ferroelectrics. -1976. -**14**. -P. 727—732.
28. Van den Boomgaard J., Bom R.A.J. // J. Mater. Sci. -1978. -**13**. -P. 1538—1539.
29. Yao Wang, Jiamian Hu, Yuanhua Lin, Ce-Wen Nan // NPG Asia Materials. -2010. -**2**, № 2. -P. 61—68.
30. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J. et al. // Phys. Rev. -2001. -**B64**. -P. 214408—214413.
31. Ryu J., Carzo A., Uchino K., Kim H.E. // Jpn. J. Appl. Phys. -2001. -**40**. -P. 4948—4951.
32. Буш А.А., Каменцев К.Е., Мецержаков В.Ф. и др. // Журн. техн. физики. -2009. -**79**, вып. 9. -С. 71—77.
33. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Levin B. J., Hayes R. // Phys. Rev. -2002. -**B65**. -P. 134402—134408.
34. Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G. // Ibid. -2003. -**B68**. -P. 054402.
35. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Hayes R. // Ibid. -2003. -**B67**. -P. 014418—014427.
36. Lee M.K., Nath T.K., Eom C.B. et al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -**77**. -P. 3547—3549.
37. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -2006. -**442**. -P. 759—765.
38. Eerenstein W., Wiora M., Prieto J.L. et al. // Nature Materials. -2007. -**6**. -P. 348—351.
39. Thiele C., Durr K., Bilani O. et al. // Phys. Rev. -2007. -**B75**. -P. 054408—054415.
40. Shirane G., Takeda A. // J. Phys. Soc. Jpn. -1952. -**7**. -P. 5—11.
41. Shirane G., Suzuki K., Takeda A. // Ibid. -1952. -**7**. -P. 12—18.
42. Shirane G., Suzuki K. // Ibid. -1952. -**7**. -P. 333.
43. See E.G., Xu Y. Ferroelectric materials and their applications. -Amsterdam: North-Holland, 1991.
44. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. Piezoelectric ceramics. -London: Academ. Press, 1971. -P. 135—183.
45. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. -1981. -**37**. -P. 579—582.
46. Shrout T., Chang Z.T., Kin M., Markgraf S. // Ferroelectric Lett. -1990. -**12**. -P. 63—69.
47. Seung-Eek Eagle Park, Wesley Hackenberger // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -2002. -**6**. -P. 11—18.
48. Surowiak Z., Kupriyanov M.F., Panich A.E., Skulski R. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 2783—2786.
49. Swartz S.L., Shrout T. // Mat. Res. Bull. -1982. -**17**. -P. 1245—1250.
50. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J. // Phys. Rev. -2002. -**B66**. -P. 54104—54113.
51. Ananta S., Brydson R., Thomas N.W. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 355—362.
52. Belous A., Ovchar O., Janchar B., Bezjak J. // Ibid. -2007. -**27**. -P. 2933—2936.
53. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И. и др. // Неорг. материалы. -2008. -**44**, № 3. -С. 1—6.
54. Smolenski G.A., Agranovskaya A.I. // Sov. Phys. -Tech. Phys. -1958. -**3**. -P. 1380—1382.
55. Cross L.E. // Ferroelectrics. -1994. -**151**. -P. 305—320.
56. Mathan N., Husson E., Calvarin G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1991. -**3**. -P. 8159—8171.
57. Chen I.W., Li P., Wang Y. // J. Phys. Chem. Solids. -1996. -**57**. -P. 1525—1536.
58. Thomas N.W., Ivanov S.A., Ananta S. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 2667—2675.
59. Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J., Bhalla A.S. // Ferroelectrics. -1989. -**100**. -P. 29—38.
60. Kiat J-M., Uesu Y., Dkhil B. et al. // Condensed Matter. -2001. -**12**. -P. 0109217.
61. Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J., Bhalla A.S. // Ferroelectrics. -1989. -**100**. -P. 29.
62. Демченко О.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. Тр. 9-го Международ. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-9). -Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 2006. -Ч. I. -С. 131.
63. Tape Casting: Theory and Practice. The First Book on Tape Casting by Richard E. Mistler and Eric R. Twiname. -Wiley: Amer. Ceram. Soc., 2000.
64. Sabolsky E.M., Troler-McKinstry S., Messing G.L. // J. Appl. Phys. -2003. -**93**. -P. 4072.
65. Messing G., Troler-McKinstry S., Sabolsky E.M. et al. // Solid State Mater. Sci. -2004. -**29**. -P. 45.
66. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. -2000. -**26**. -С. 231.
67. Aleshkevych P., Baran M., Бедарев В.А. и др. // Там же. -2004. -**30**. -С. 1261.
68. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.M., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**102**. -P. 043902.
69. Білоус А.Г., В'юнов О.І., Солопан С.О., Коваленко Л.Л. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. / За ред. В.Д.Походенка, В.В.Скорохода, Ю.М. Солоніна. -Київ: Вид-во КІМ, 2010. -С. 409—424.
70. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В. и др. // Неорг. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
71. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 17—23.
72. Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И. и др. // Там же. -2006. -**72**, № 5. -С. 21—26.
73. Солопан С.О., В'юнов О.І., Білоус А.Г. // Там же. -2010. -**76**, № 5. -С. 17—20.
74. Pashley R.M., Karaman M.E. Applied Colloid and Surface Chemistry. -London: John Wiley & Sons, 2004. -P. 189.
75. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San

- Diego: Academ. Press A Division of Harcourt Brace & Company, California, 1990. -P. 908.
76. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* / Ed. Sumio Sakka. -New York: Kluwer Academ. Publ., 2005. -P. 1986.
77. *Kakihana M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 7.
78. *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al.* // Phys. Rev. B. -1995. -**51**, № 20. -P. 14103—14109.
79. *Sun J.R., Rao G.H., Liang J.K.* // Appl. Phys. Lett. -1997. -**70**, № 14. -P. 1900—1902.
80. *Абрамович А.И., Королева Л.И., Мичурин А.В. и др.* // Физика тв. тела. -2002. -**44**, № 5. -С. 888—892.
81. *Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. -1995. -**75**, № 5. -P. 914—917.
82. *Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder E.J., Tritt M.T.* // Phys. Rev. B. -1997. -**56**, № 9. -P. 5412—5423.
83. *Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K.* // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**. -P. 2998.
84. *Turilli G., Licci F.* // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 18. -P. 13052—13057.
85. *Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B.* // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.
86. *Ya-Dong Li, Jiang-Hui Zhang, Cao-Shui Xiong, Hong-Wei Liao* // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**. -P. 980—982.
87. *Kallel N., Dhahri J., Zemni S. et al.* // Phys. Stat. Sol. -2001. -**184**. -P. 319—325.
88. *Kallel N., Dezanneau G., Dhahn J. et al.* // J. Mag. Mater. -2003. -**261**. -P. 56—65.
89. *Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B.* // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.
90. *Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2001. -**233**. -P. 147—154.
91. *Dagotto E., Motta T., Moreo A.* // Phys. Reports. -2001. -**344**. -P. 1—153.
92. *Ullmann H., Trofimenko N.* // J. Alloys Compounds. -2001. -**316**. -P. 153.
93. *Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al.* // J.Phys.Chem.Solids. -1995. -**56**, № 7. -P. 943.
94. *Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y., Nakamura A.* // Phys. Rev. B. -1998. -**57**, № 10. -P. 5594—5597.
95. *Haghir-Gosnet A-M., Renard J-P.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**. -P. R127—R150.
96. *Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskii O.Z. et al.* // Inorg. materials. -2003. -**39**, № 2. -P. 161—170.
97. *Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I.* // Low Temperature Physics. -2006. -**32**, № 2. -P. 134—138.
98. *Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z.* // Mat. Sci. Eng. -2002. -**B90**. -P. 146.
99. *Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al.* // Solid State Ionics. -2000. -**129**. -P. 163.
100. *Nowotny J., Rekas M.* // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 67.
101. *Yanchevskij O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. et al.* // Phys. Solid State. -2006. -**48**, № 4. -P. 709—716.
102. *Ye S.L., Song W.H., Dai J.M. et al.* // J. Appl. Phys. -2001. -**90**, № 6. -P. 2943—2948.
103. *Shimura T., Hayashi T., Inaguma Y., Itoh M.* // J. Solid. State Chem. -1996. -**124**, № 2. -P. 250—263.
104. *Koubaa M., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhou A., Haghir-Gosnet A-M.* // Physica. -2008. -**B403**. -P. 2477—2483.
105. *Zhang G, Pan Ch., Zhou Q.* // Solid State Com. -2007. -**141**. -P. 471—473.
106. *Ramirez A.P.* // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -P. 8171—8199.
107. *Rodriguez-Martinez L.M., Attfield J.P.* // Phys. Rev. B. -1998. -**58**. -P. 2426—2429.
108. *Yang J., Song W.H., Ma Y.Q. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2005. -**285**. -P. 417—421.
109. *Янчевский О.З., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И., Белоус А.Г.* // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 2. -С. 226—233.
110. *Kubota M., Yochizawa H., Morimoto Y.J. et al.* // Phys. Soc. Jpn. -1999. -**68**. -P. 2202.
111. *Товстолыткин А.И., Погорель А.Н., Ковтун С.М.* // Физика низких температур. -1999. -**25**, № 12. -С. 1282—1286.
112. *Янчевский О.З., Дурилин Д.А., Товстолыткин А.И. и др.* // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 2. -С. 239—252.
113. *Filippov D.A., Bichurin M., Petrov V. et al.* // Phys. Solid State. -2004. -**46**. -P. 1674.
114. *Srinivasan G., Rasmussen E.T., Bush A.A. et al.* // Appl. Phys. A. -2004. -**78**, № 5. -P. 721—728.
115. *Yu H., Zeng M., Wang Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. -2005. -**86**. -P. 032508.
116. *Solopan S.A., V'yunov O.I., Belous A.G. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2010. -**30**. -P. 259—263.
117. *Солопан С.А., Вьюнов О.И., Товстолыткин А.И. и др.* // Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 11. -С. 1—7.
118. *Rodriguez-Carvajal J.* An introduction to the program FullProf 2000. -Cedex: France, 2001. -P. 54—55.
119. *Chen Ch.-C., de Lozanne A.* // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
120. *Gross R., Alff L., Buchner B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
121. *Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al.* // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
122. *Dorr K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
123. *Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q.* // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 8. -P. 1124.
124. *Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al.* // Phys. Rev. B. -2000. -**59**, № 1. -P. 533—537.
125. *Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B.* // Appl. Phys. Lett. -1999. -**74**, № 11. -P. 1615—1617.
126. *Kleemann W.* // Physics. -2009. -**2**. -P. 105.
127. *O'Handley B., Huang J.K.* Enhanced Performance is Piezo-based Energy Harvesters. Presented at UTA Workshop on Piezoelectric Energy Harvesting. The

-
- University of Texas Arlington, TX, 2006.
128. *Mermelstein M.D., Dandridge A.* // *Appl. Phys. Lett.* -1987. -**51**, № 7. -P. 545—547.
129. *Dong S.X., Cheng J., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2003. -**83**. -P. 4812.
130. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**85**. -P. 5305.
131. *Dong S.X., Zhai J., Xing Z. et al.* // *Ibid.* -2005. -**86**. -P. 102901.
132. *Ueno T., Higuchi T.* // *IEEE Trans. Magn.* -2005. -**41**, № 10. -P. 3670—3672.
133. *Quandt E., Stein S., Wuttig M.* // *Ibid.* -2005. -**41**, № 10. -P. 3667—3669.
134. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *J. Appl. Phys.* -2004. -**96**. -P. 3382.
135. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Appl. Phys. Lett.* -2004. -**85**. -P. 2307.
136. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**84**. -P. 4188.
137. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**85**. -P. 3534.
138. *Srinivasan G., Tatarenko A.S., Bichurin M.I.* // *Electron. Lett.* -2005. -**41**, № 10. -P. 596—598.
139. *Fetisov Y.K., Srinivasan G.* // *Ibid.* -2005. -**41**, № 19. -P. 1066—1067.

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

Поступила 31.05.2012

УДК 546.97(-022.532):543.42

М.І.Буряк, С.В.Волков

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК
ТА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР РОДІЮ ІЗ КОМПЛЕКСІВ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ**

На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольватокompлекси Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ октаедричної симетрії O_h . При використанні відновника проведено деградацію при 20 °С сольватокompлексів Rh(III) з одержанням металевих наночастинок Rh (10—30 нм) та наногетероструктур Rh з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром 20—40 нм.

ВСТУП. Унікальні властивості сполук у наокристалічному стані [1] дозволяють не тільки створити нові покоління матеріалів та пристроїв, але й змінити фундаментальні уявлення про оточуючий нас світ [2]. Підтвердженням цьому є використання наночастинок у різних областях сучасної хімії, технології і матеріалознавства для створення оптичних, наноелектронних і фотонних пристроїв, хімічних та біологічних сенсорів, каталізаторів, відбиваючими і поглинаючими властивостями стекл [3].

У зв'язку з широкою областю використання металевих наночастинок розвиваються і препаративні методи їх синтезу [4]. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів у рідкому стані. Тому розробка методів синтезу наночастинок металів в органічних розчинниках із застосуванням комплексних сполук сприятиме створенню нових технологій одержання наноматеріалів, а одержання наночастинок і наногетероструктур родію є актуальною задачею для отримання наносистем родію.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У даній роботі проведено синтез комплексних сполук іонів родію в органічних розчинниках, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів. Представлений метод синтезу металевих наночастинок і наногетероструктур родію в рідкому середовищі із комплексних сполук може бути використаний у вирішенні ряду технічних питань у нанотехнології при створенні електронних приладів, емкісних плівок, каталізаторів.

Дослідження здійснювали з використанням наступних методів: електронна спектроскопія поглинання (ЕСП) — (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопія (Specord M-80), газова хроматографія (ЛХМ-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуюча електронна мікроскопія (JEOL-100).

Найбільш стабільним станом окиснення родію є Rh(III) з електронною конфігурацією $[\text{Kr}](4d)^6$. Для Rh(III) характерно утворення комплексних з'єднань октаедричної конфігурації. Основним станом для октаедричних комплексів Rh(III) є ${}^1A_{1g}(t_{2g})^6$, синглетним збудженим станом — ${}^1T_{1g} {}^1T_{2g}$, які відносяться до конфігурації $(t_{2g})^5(e_g)$.

Нами синтезовані та досліджені комплексні сполуки Rh(III) в органічних розчинниках — етанолі, етиленгліколі, які і були використані при отриманні металевих наночастинок родію в рідкому середовищі. Комплекси Rh(III) вивчали методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при температурі 20 °С та ІЧ-спектроскопії. Розчинною сполукою був RhCl_3 , який синтезовано по методу [5] і напрацьовано нами.

Із отриманих ЕСП сольватокompлексів Rh(III) визначали спектроскопічні параметри електронної будови: енергію $d-d$ -переходів; параметр кристалічного поля — $10 Dq$; параметр Рака — B ; нефелоксетичний ефект — β .

В ЕСП при розчиненні солі RhCl_3 у спиртах зафіксовані смуги поглинання в етанолі — 22000, 30000 cm^{-1} , етиленгліколі — 20000 та 27200 cm^{-1} (рис. 1). Вид спектрів і частоти поглинання відповідно до літературних даних [6, 7] є характерним для комплексів Rh(III) з утво-

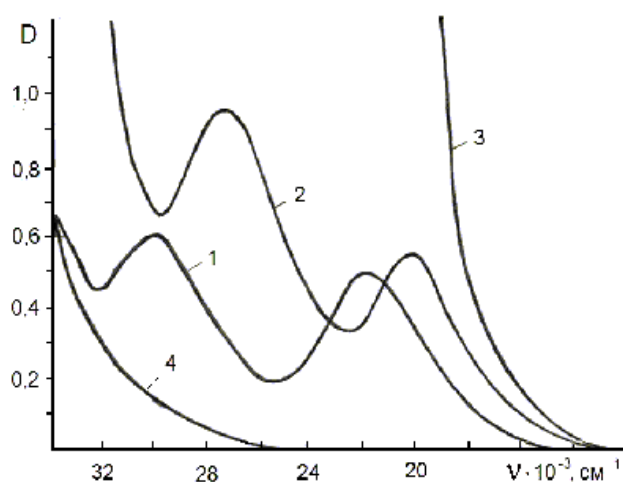


Рис. 1. ЕСП сольватокмплєксів Rh(III) в етанолі (1) та етиленгліколі (2) при 20 °С; після внесення в системи відновника NaH₂PO₂ (3); після осаду наночастинок Rh через 30 хв (4).

Параметри сольватокмплєксів Rh(III)

Комплекс	10 Dq	B	β
	см^{-1}		
$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$	24650	500	0.70
$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$	22400	450	0.63
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	27200	499	0.70 [6]
$[\text{RhCl}_6]^{3+}$	19300	344	0.48 [6]

ренням центрального вузла [RhO₆] квазіоктаедричної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d⁶-електронної конфігурації дві смуги поглинання для хромофорів [RhO₆] симетрії O_h можуть бути віднесені до переходів: ¹A_{1g} → ¹T_{1g}; ¹A_{1g} → ¹T_{2g} відповідно.

Оскільки спектри комплєксів Rh(III) в етанолі, етиленгліколі ідентичні, утворення хромофорів [RhO₆] відбувається через існування сольватокмплєксів [Rh(C₂H₆O)₆]³⁺, [Rh(C₂H₆O₂)₆]³⁺, де координація Rh(III) здійснюється молекулами етанолу і етиленгліколю згідно з утворенням сольватокмплєксів симетрії O_h.

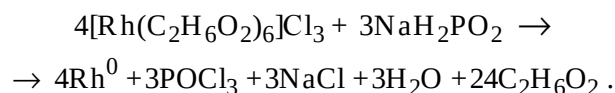
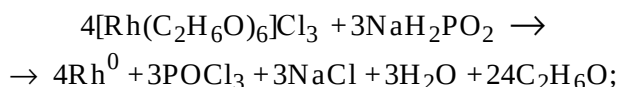
Розраховані параметри електронної будови 10 Dq, B, β для сольватокмплєксів Rh(III) квазіоктаедричної будови в спиртах підтверджують існування хромофорів [RhO₆]. Про це свідчить знаходження в спектроскопічному ряду значен-

ня електронних параметрів для сольватокмплєксів Rh(III) у порівнянні з літературними даними [6] (таблиця).

Відсутність атомів хлору в координаційній сфері комплєксів Rh(III) у досліджуваних системах (етанолі та етиленгліколі) визначали по відпрацьованій методиці [8]. Введення солі KCl (до насичення) в досліджувані розчини не приводить до зміни в ЕСП комплєксів Rh(III), а при додаванні AgNO₃ до розчинів, які мають сольватокмплєкси Rh(III), відбувалося утворення осаду AgCl, що свідчить про існування іонів Cl⁻ у розчинниках і їх відсутність у координаційній сфері Rh(III). Якщо зв'язок іонів Cl⁻ з комплєксами Rh(III) був сильний, то осаду AgCl не було.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватокмплєксів Rh(III) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук відновників, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватокмплєкси Rh(III). Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокмплєксів Rh(III) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH₂PO₂.

При кімнатній температурі 20 °С для сольватокмплєксів Rh(III) в етанолі та етиленгліколі (рис. 1) при внесенні відновника NaH₂PO₂ в ЕСП зникають характерні смуги сольватокмплєксів Rh(III) у спиртах і фіксується лише цілковите поглинання (рис. 1, крива 3). Це відбувається через руйнування сольватокмплєксів [Rh(C₂H₆O)₆]³⁺, [Rh(C₂H₆O₂)₆]³⁺ та відновлення Rh(III) до Rh(0). Передбачається, що сольватокмплєкси Rh(III) до Rh(0) в спиртах відновлюються за наступними схемами:



Підтвердженням запропонованих процесів відновлення Rh(III) до Rh(0) є отримані нами продукти реакції при відновленні сольватокмплєксів Rh(III) у спиртах відновником NaH₂PO₂.

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав наявність металу родію. А величина частинок родію, оцінених по фізичному уширенню піків [9],

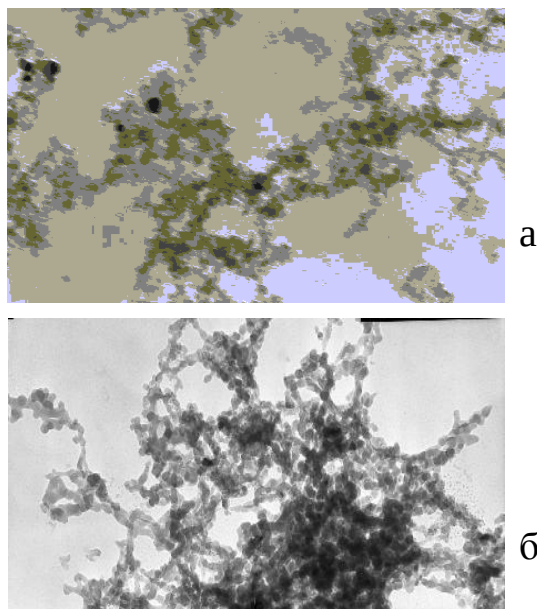
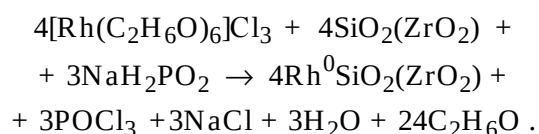


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія наночастинок родію, отриманих відновленням (NaH_2PO_2) сольватокмплексів: $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ в етанолі — 10–20 нм (а); $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{3+}$ в етиленгліколі — 15–30 нм (б).

становить ~5 нм, що відповідає утворенню наночастинок [10, 11]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок родію при відновленні сольватокмплексів Rh(III) відновником (NaH_2PO_2) з розмірами, що становлять: в етанолі — 10–20, етиленгліколі — 15–30 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Rh(III) до Rh(0) відбувається окиснення P^{1+} до P^{5+} і утворення хлористого фосфору POCl_3 з подальшою його взаємодією з H_2O до ортофосфорної кислоти ($\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$). Підтвердженням цьому є наявність в ІЧ-спектрах для досліджуваних систем характерних смуг коливань $\nu_1(\text{PCl}_3)$ — 486 та $\nu_2(\text{PO})$ — 1290 cm^{-1} [12].

Для одержання наногетероструктурних композитів родію були нанесені наночастинок родію на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплекси Rh(III), дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником NaH_2PO_2 сольватокмплексів Rh(III) відбувається сорбція металевих наночастинок родію. Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 проходило за наступною схемою (як приклад, в етанолі):



Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, де було встановлено утворення наногетероструктур родію з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20–40 нм (рис. 3).

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок та наногетероструктур Rh деструкцією сольватокмплексів Rh(III) за допомогою відновника при кімнатній температурі в етанолі і

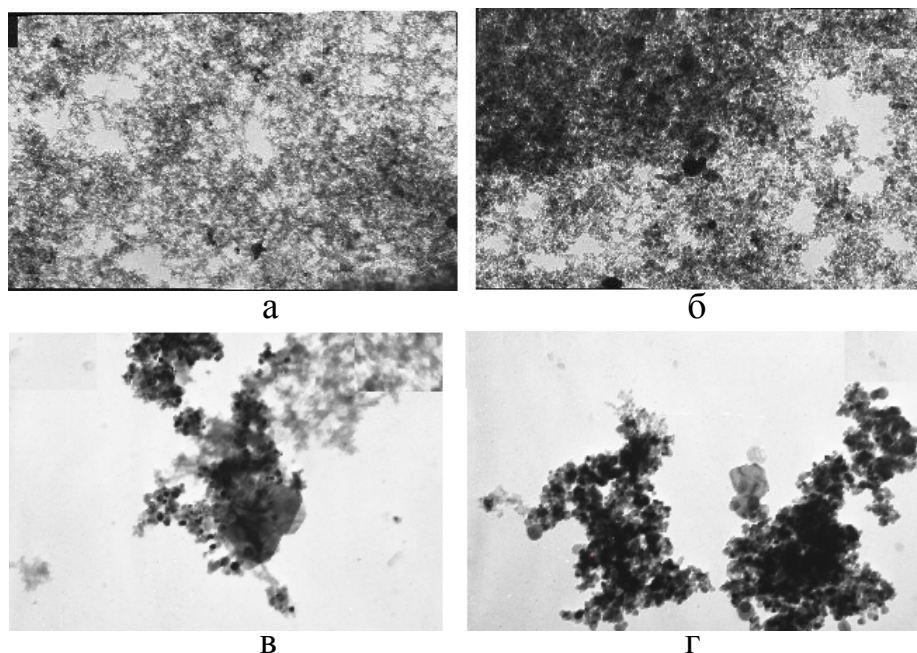


Рис. 3. Мікрофотографії наногетероструктурних композитів Rh з SiO_2 (а, б) — 20–30 нм та ZrO_2 (в, г) — 25–40 нм, отриманих відновленням сольватокмплексів Rh(III) в етанолі (а, в) та етиленгліколі (б, г).

етиленгліколі дозволяють отримувати нові наноматеріали для нанотехнологій. Так, синтезовані металеві наночастинки та наногетероструктури родію можуть бути використані при створенні нових активних та селективних катализаторів синтезу Фішера–Тропша, гідрування, гідролізу вуглеводів, при виробництві електронних приладів.

РЕЗЮМЕ. На основании спектроскопических методов исследования установлено, что в этаноле и этиленгликоле образуются сольватоккомплексы Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ октаэдрической симметрии O_h . При использовании восстановителя осуществлена деструкция при 20 °C сольватоккомплексов Rh(III) с получением металлических наночастиц Rh (10—30 нм) и наногетероструктур Rh с мелкодисперсными оксидами SiO_2 и ZrO_2 размером 20—40 нм.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic methods of investigation that solvatocomplexes Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ of octahedral symmetry O_h are formed in ethanol and ethylene glycol. Using a reductant, destruction of Rh(III) solvatocomplexes has been carried out at 20 °C to obtain Rh metal nanoparticles (10—30 nm) and Rh nanoheterostructures with finely divided SiO_2 and ZrO_2 oxides of 20—40 nm size.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит, 2000.
2. *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom* / Ed. M.C.Roco. -Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. -2000.
3. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65—90.
4. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535—662.
5. Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л. // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
7. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
8. Буряк Н.И., Силинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 73—77.
9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—78.
10. Сергеев Г.Б. // Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
11. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука – 2000", 2006.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

Надійшла 08.05.2012

УДК 541.49:546.71.712:543.422.25

Е.К.Трунова, А.В.Шовковая, М.Ю.Русакова, А.О.Гудима, Б.Н.Галкин

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОНОМЕТИЛАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы комплексы фосфометиламиноянтарной кислоты (phmas) с 3d-металлами (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) в водных растворах при соотношениях $\text{M}^{2+} : \text{phmas} = 1:1; 1:2; 2:1$ в широком диапазоне pH (1—10). Независимо от природы металла показано образование комплексов общего состава $\text{M}_k(\text{H}_n\text{phmas})_m(\text{OH})_q$ ($k = 1; 2; n = 3-0; m = 1, 2; q = 0-1$), в которых реализуется квазиоктаэдрическое строение. Для комплексов Co при $\text{pH} > 8$ происходит перестройка координационного полиэдра октаэдр $\rightarrow$ тетраэдр. Рассчитаны константы устойчивости образующихся разнопротонированных комплексов и построены диаграммы их распределения. Близкий порядок изменения в значениях $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов свидетельствует об однотипном строении их внутренней координационной сферы. Изучена биологическая активность phmas по отношению к непатогенным бактериальным видам микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* и *Pseudomonas aureofaciens*. Результаты исследования показали стимулирующее воздействие phmas на рост грамположительных бактерий.

ВВЕДЕНИЕ. Одной из важнейших задач современной координационной химии является разработка и создание новых веществ, имеющих полезные свойства. С этой точки зрения перспективными являются координационные соединения с комплексонами — многоосновными хелатирующими органическими кислотами. Изучение таких соединений проводится в нескольких направлениях: с одной стороны, исследование их способности связывать ионы жизненно важных металлов, с другой — определение их биологической активности и выяснение возможности применения самих комплексонов и их соединений, например, в медицине [1—6]. Полидентатный характер лигандов-комплексонов позволяет синтезировать новые соединения с рядом уникальных свойств, а также открывает перспективы для получения большого количества высокоустойчивых комплексов, разнообразных как по составу, так и по форме циклических структур [7—10].

В последнее время акцентируется внимание на модифицировании молекул комплексонов с целью создания широкого набора лигандов, обладающих большим диапазоном комплексообразующих свойств. В этом смысле синтез новых комплексонов идет по двум направлениям: увеличение дентатности лигандов за счет введения в молекулу дополнительных донорных групп, содержащих гетероатомы (азот, фосфор, сера), а также за счет замены традиционных карбоксильных групп на фосфоновые, что приводит к

повышению кислотности комплексонов, и увеличению потенциальной дентатности лигандов. Объединение в одной молекуле различных по химической природе функциональных групп (карбоксильных, фосфоновых и аминоксильных) позволяет получить новые координационные соединения, в которых проявляется возможность образования нескольких пяти- и шестичленных хелатных циклов с центральным атомом, что приводит к повышению устойчивости получаемых комплексов вплоть до реализации максимальной координационной емкости катиона.

В работе [11] описан синтез нового аминоксифосфонового комплексона фосфометиламиноянтарной кислоты (H_4phmas , H_4L), который содержит в своем составе фрагменты аспарагиновой и аминотетрафосфоновой кислот. Методом pH-потенциометрического титрования исследованы кислотные свойства комплексона и его эквимольные комплексы с некоторыми 3d-металлами. Цель настоящей работы — установление закономерностей комплексообразования биологически активных 3d-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) с фосфометиламиноянтарной кислотой в растворе в зависимости от концентрации металла, pH среды и соотношения компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Была использована фосфометиламиноянтарная кислота, синтезированная по методике [11]. Для синтеза комплексов использовали неорганические

соли нитратов или сульфатов соответствующих 3d-металлов марки ч.д.а. Исследование комплексообразования rhmas с 3d-металлами проводили в водных растворах методом электронной спектроскопии при соотношении металл : лиганд = 1:1, 1:1, 2:1 и $C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Конформационные состояния rhmas изучали методом ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{31}P в зависимости от pH растворов.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области 30000—11000 см^{-1} . Величину pH контролировали с помощью pH-метра pH-150 МА. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{31}P записывали на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Комплексообразующая способность лиганда зависит от особенности строения его конформеров в растворе. Поэтому для определения наиболее реакционноспособной формы H_4rhmas был проведен конформационный анализ строения анионов лиганда в растворе методом ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{31}P в зависимости от pH среды (рис. 1). Молекула H_4rhmas содержит 5 неэквивалентных атомов углерода: в сильных полях расположены сигналы метиленовых атомов углерода $-\text{CH}_2-$ при разных функциональных группах лиганда. Сигнал 1 (~33 м.д.) отвечает $-\text{CH}_2-$ группе при α -карбоксильной группе, сигнал 2 (~40 м.д.) относится к $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}$ -группировке. Сигнал метиленового углерода $-\text{CH}_2-$ (3) фиксируется при ~59 м.д. В слабом поле (171—173 м.д.) расположены 2 сигнала атомов углерода неравноценных карбоксильных групп: (ацетатная $\beta\text{-CH}_2\text{COOH}$ (4) и $\alpha\text{-COOH}$ (5) соответственно).

Поскольку комплексон в растворе существует в виде цвиттер-иона, что характерно для соединений подобного класса [1], за счет лабильных протонов на PO_3H_2 -группе и COOH возможно образование внутримолекулярных водородных связей между аминогруппой H_4rhmas и приведенными выше группами, которые пространственно приближены к NH . Как видно из рис. 1, а, б при увеличении pH раствора сигналы ^{13}C всех групп кислоты смещены в слабое поле, что обусловлено уменьшением поляризации связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ за счет увеличения отрицательного заряда на атоме кислорода и положительного заряда на атоме углерода при отщеплении протона. Поэтому смещение сиг-

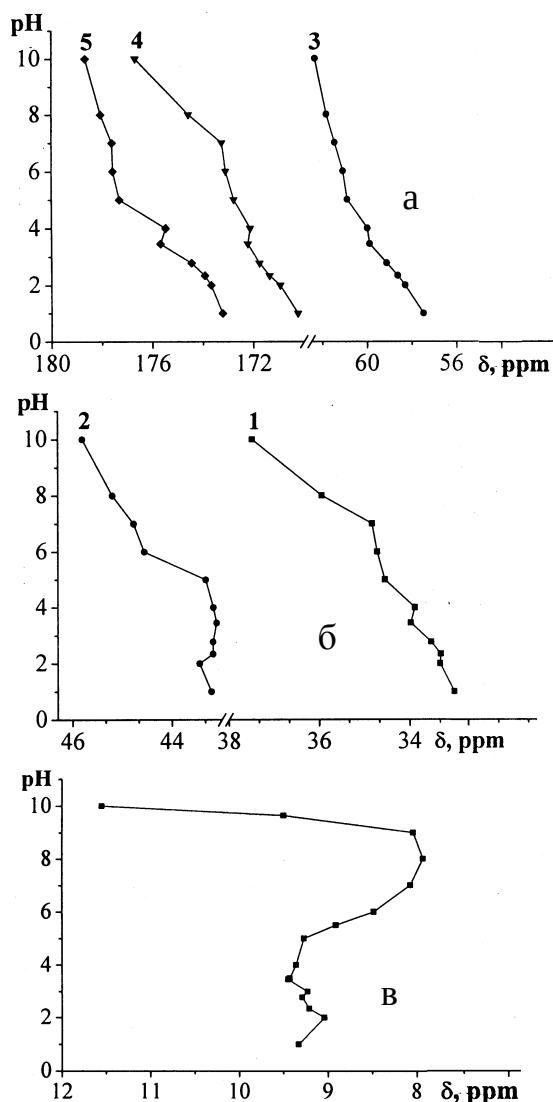
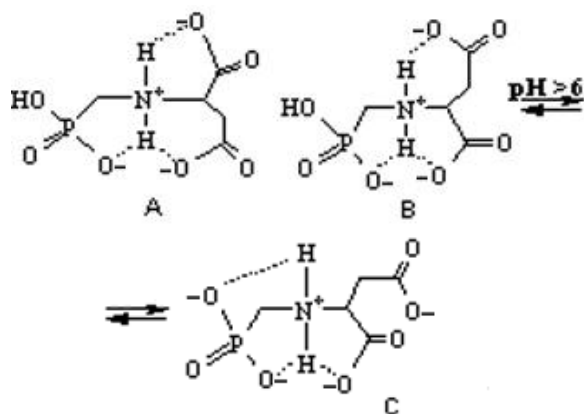


Рис. 1. Зависимость сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C (а, б) и ЯМР ^{31}P (в) от pH для H_4rhmas .

налов 2 ($\text{CH}-$) и 3 (CH_2-), расположенных рядом с атомом азота, в слабopольную область можно рассматривать как результат дезэкранирования связи $\text{C}-\text{H}$ при депротонировании карбоксильных групп. При этом происходит фиксирование лабильного карбоксильного протона на аминогруппе вследствие образования водородной связи.

Поэтому в кислых средах возможно существование двух конформеров А и В с равной вероятностью. В них бетаиновый атом азота формирует два 5-членных цикла (глициновый и аминифосфоновый) и один 6-членный β-аланино-

вый, которые отличаются различным пространственным расположением циклов относительно друг друга. В этом случае ион металла очень легко может заместить один или два атома водорода с образованием дипротонированного комплекса.



Химический сдвиг атомов ^{31}P (рис. 1, в) при низких значениях pH очень незначителен, что может быть связано с экранированием фосфоновой группы за счет образования аниона на карбоксилатных группах. При повышении pH (>6) сигнал атомов ^{31}P испытывает значительный сдвиг в область слабых полей за счет депротонирования бетаинового атома азота и сильного дезэкранирующего эффекта. Аналогичные эффекты (при pH 4.5 и 6.2) наблюдаются и в ходе ступенчатого депротонирования карбоксильных групп (рис. 1, б). Кроме того, в этих же областях pH значительный сдвиг претерпевают и сигналы $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}$ -групп, что указывает на преобладание в растворах конформера С, который соответствует монопротонированному аниону Hphmas^{3-} .

Таким образом, в зависимости от pH раствора анионы $\text{H}_2\text{phmas}^{2-}$ и Hphmas^{3-} имеют свернутые конформации, в которых реализуются внутримолекулярные циклы за счет протонов карбоксильных и фосфоновой групп и при комплексообразовании ион металла будет вытеснять протон с минимальным изменением структуры конформера.

Для успешного проведения синтеза комплексов металлов с фосфометиламинояктарной кислотой необходимо было определить условия, в которых эти комплексы образуются, определить состав хелатов, оценить их устойчивость, установить области существования комп-

лексов, их состав и строение.

На рис. 2 приведены ЭСП эквимольных систем $\text{M}^{2+}-\text{H}_4\text{phmas}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) при pH 3.0 и 8.0, в которых наблюдаются основные максимумы поглощения, характерные для $d-d$ -переходов ионов $3d$ -металлов в октаэдрическом окружении. Так, в ЭСП комплексов Ni^{2+} с H_4phmas максимум 25840 см^{-1} относится к ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ -переходу, а максимум 15240 см^{-1} характерен для перехода ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (рис. 2, кривая 1). При увеличении pH происходит расщепление этой полосы на термы ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ($\nu_{\text{max}} = 15400\text{ см}^{-1}$) и ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ ($\nu_{\text{max}} = 13720\text{ см}^{-1}$) (рис. 2, кривая 2), что обусловлено близостью энергий уровней ${}^1\text{E}_g$ и ${}^3\text{T}_{1g}$.

В ЭСП системы $\text{Co}^{2+}-\text{H}_4\text{phmas}$ (рис. 2, кривая 3) $\nu_{\text{max}} = 19560\text{ см}^{-1}$ соответствует ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ -переходу, а при pH > 8 (рис. 2, кривая 4) максимум поглощения в области $15600-16800\text{ см}^{-1}$ соответствует переходу ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, что характерно для Co^{2+} в тетраэдрическом окружении. Таким образом, в данной системе происходит перестройка координационного полиэдра октаэдр $\rightarrow$ тетраэдр (см. схему далее).

Для системы $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_4\text{phmas}$ (рис. 2, кривая 5) максимум в области $14200-12200\text{ см}^{-1}$ соответствует ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_g$ -переходу, который за счет эффекта Яна-Теллера расщепляется: ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{B}_{1g} + {}^2\text{A}_{1g}$, что приводит к тетрагональному искажению октаэдрической структуры и появлению

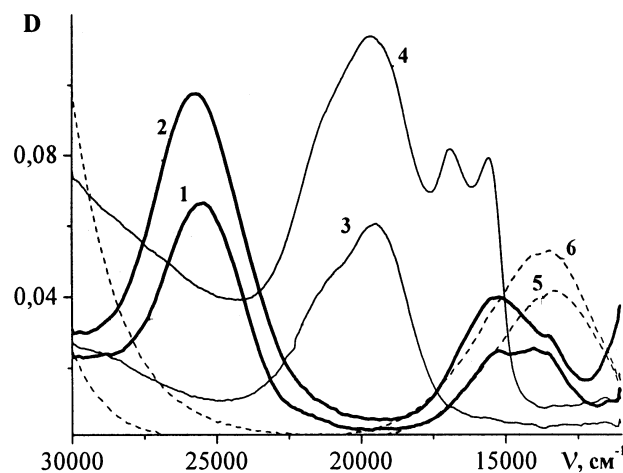
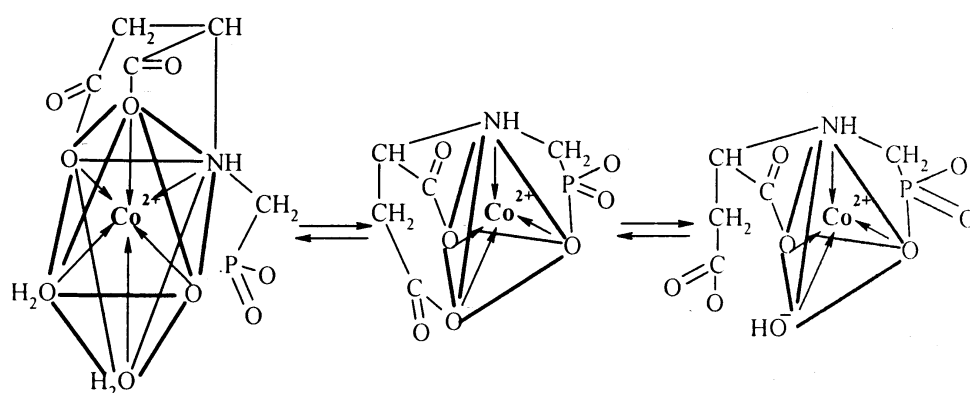


Рис. 2. ЭСП систем $\text{M}^{2+} : \text{H}_4\text{phmas}$ (1:1): 1,2 — $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$, pH 3.0 и 8.0, $C_{\text{Ni(II)}} = 10^{-2}\text{ М}$; 3,4 — $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, pH 3.0 и 8.5, $C_{\text{Co(II)}} = 10^{-2}\text{ М}$; 5,6 — $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$, pH 3.0 и 8.0, $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-3}\text{ М}$.



мы кислорода карбоксильной и фосфоно-вой групп, а при увеличении pH в координации участвует и атом азота аминогруппы. Аналогичное строение координационного узла можно предположить и для других 3d-металлов.

Таким образом, практически для всех

Т а б л и ц а 1

Расчет строения экваториальной плоскости комплексов для системы Cu^{2+} — H_4phmas

Экваториальные донорные группы	Комп-лекс	$\lambda_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\lambda/2$
		рас-счи-тано	най-дено	
PO, $3\text{H}_2\text{O}$	CuH_3L	782	818	18.0
CO, PO, $2\text{H}_2\text{O}$	CuH_2L	749	788	19.5
CO, PO, NH, H_2O	CuL	672	742	35.0
2CO , NH, H_2O		689		26.5
CO, PO, NH, OH	$\text{CuL}(\text{OH})$	632	717	41.5

в спектрах при $\text{pH} \approx 8$ небольшого плеча (рис. 2, кривая 6).

Аналогичные полосы в ЭСП наблюдаются и в системах $\text{M}^{2+} : \text{H}_4\text{phmas} = 2:1$ и $1:2$. Однако ν_{max} в системах с избытком металла или лиганда смещены в длинноволновую область относительно соответствующих максимумов поглощения в эквимольных системах, что обусловлено образованием бигомеядерных или бис-комплексов соответственно.

По данным электронной спектроскопии определено предполагаемое ближайшее окружение ц.а. в экваториальной плоскости комплексов фосфометиламиноуксукцилатов меди (табл. 1), при этом учитывалось влияние донорных атомов в аксиальных положениях полиэдра, которые приводят к смещению максимума поглощения в длинноволновую область [12, 13].

Исходя из данных табл. 1, для эквимольных комплексов меди экваториальную плоскость октаэдра составляют в кислой среде ато-

исследуемых систем в комплексах реализуется октаэдрическая структура и только в системе $\text{Co(II)}-\text{H}_4\text{phmas}$ при увеличении pH растворов ($\text{pH} > 8$) происходит перестройка координационного полиэдра октаэдр—тетраэдр, чего не наблюдается для комплексов других 3d-металлов. Это обусловлено тем, что по мере насыщения координационной сферы ц.а. Co(II) донорными атомами лиганда происходит энергетически выгодная структурная перестройка строения комплекса [14].

Для количественной оценки комплексообразования была проведена обработка экспериментальных данных с помощью математической программы CLINP 2.1 [15], которая позволяет определить состав, константы устойчивости и области существования разнопротонированных комплексов. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ образующихся комплексов 3d-металлов с H_4phmas приведены в табл. 2. Из нее видно, что 3d-металлы образуют с фосфометиламиноуксукцилатной кислотой устойчивые комплексонаты разного протонного состава: от высокопротонированных до нормальных. При этом практически для всех исследуемых комплексных форм, независимо от концентрации и соотношения компонентов, наблюдается постепенное увеличение устойчивости комплексов при их последовательной депротонизации.

Бликий порядок изменения в значениях $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов свидетельствует об однотипном строении их внутренней координационной сферы и одинаковых структурных перестройках при переходе от более протонированных к менее протонированным формам. Различия в константах устойчивости комплексов разной степени протонирования связаны с координацией раз-

Т а б л и ц а 2

Значения констант устойчивости и области существования комплексов 3d-металлов с фосфонометиламиноянтранной кислотой

Форма комплекса	Co ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺	
	lgK _{уст}	pH	lgK _{уст}	pH	lgK _{уст}	pH
MN ₃ L	2.85	0.5–3.5	2.16	0.5–4.0	3.15	0.5–3.5
MN ₂ L	7.38	0.5–6.5	7.13	0.5–6.0	10.57	0.5–4.0
MNL	12.47	2.0–10.0	11.97	1.5–10.0	16.67	0.5–6.5
ML	17.67	7.0–10.0	18.81	5.0–10.0	21.60	3.0–10.0
M(OH)L	17.45	>7.5	—	>8.0	22.12	>6.5
M(H ₃ L) ₂	—	—	—	—	6.34	0.5–3.5
M(H ₂ L) ₂	12.15	0.5–5.0	11.60	0.5–5.5	14.56	0.5–4.0
M(HL) ₂	17.61	3.0–8.5	17.07	1.0–7.5	20.24	2.0–8.0
M(L) ₂	24.76	5.0–10.0	22.04	3.5–10.0	32.80	3.5–10.0
M ₂ H ₃ L	1.23	0.5–3.5	—	—	3.58	0.5–2.5
M ₂ H ₂ L	8.41	0.5–6.5	8.97	0.7–6.5	8.17	0.5–6.5
M ₂ NL	10.92	1.5–8.0	10.61	1.2–8.0	13.29	1.9–7.8
M ₂ L	16.06	4.0–10.0	16.65	3.0–10.0	22.46	6.5–10.0

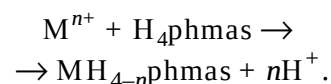
ного числа функциональных групп лиганда. Меньшая устойчивость три- и дипротонированных комплексов обусловлена координацией только кислотных групп H₄phmas (карбоксильных и/или фосфоновых) без изменения основности атома азота. Повышение устойчивости комплексов при образовании моно- и депротонированных форм связано с координацией центральными атомами аминогруппы H₄phmas.

Устойчивость в растворе депротонированных комплексов для всех исследованных металлов всегда выше, чем в случае протонированных комплексов для одного и того же катиона. То есть происходит повышение эффективной дентатности лиганда по мере уменьшения степени протонирования комплексона. При этом для всех исследуемых металлов сохраняется координационное число 6. Максимальная устойчивость наблюдается для комплексонатов меди независимо от заряда комплексного аниона. Очевидно, что по мере формирования 3d-оболочки происходит усиление связей металл–лиганд и, в первую очередь, M–N, а у ионов меди за счет эффекта Яна–Теллера происходит сильное искривление октаэдрической структуры и реализуется возможность более эффективной коорди-

нации иона меди функциональными группами комплексона, особенно амино-группы — вследствие большого сродства меди к атому азота.

По значениям констант устойчивости (табл. 2) были рассчитаны диаграммы распределения комплексных форм, образующихся в системах M(II)—H₄phmas в зависимости от pH. В качестве примера на рис. 3 приведены диаграммы распределения комплексных форм в системе Ni²⁺—H₄phmas.

Анализ экспериментальных данных показал, что для всех изученных систем комплексообразование металлов с H₄phmas начинается уже в сильнокислой области:



В этих условиях образуются в основном комплексы, содержащие лиганд в три- и дипротонированной форме.

При дальнейшем увеличении pH происходит образование менее протонированных комплексов не из аква-иона металла, а при диссоциации более протонированных форм:



где $n=2$; $m=1, 2$; $p=n+m$.

В растворах с равным pH при повышении концентрации лиганда образуются менее протонированные формы комплексов или комплексы с большим числом лигандов во внутренней координационной сфере. Следует отметить, что для всех фосфонометиламиносукцинатов 3d-металлов доминирующей формой являются комплексы с монопротонированным лигандом, что подтверждает вывод о наиболее реакционной способности данного аниона кислоты. При этом для всех 3d-металлов эти комплексы образуются в одинаковом диапазоне pH (3–8). При увеличении pH (>7) доминируют депротонированные комплексы. В щелочных растворах (pH>8) накапливаются гидроксокомплексы ML(OH).

Таким образом, процессы комплексообразования во всех случаях протекают по аналогичной схеме с образованием дипротонированных, монопротонированных и, наконец, средних комплексов в зависимости от области pH, в которой

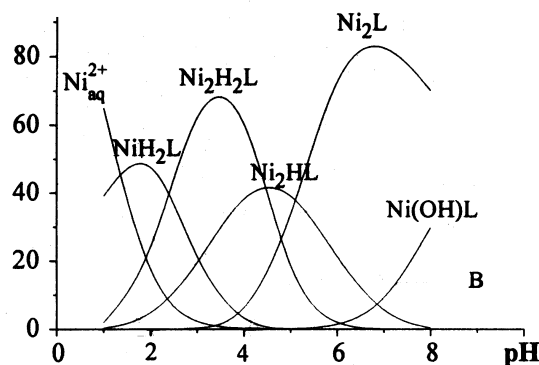
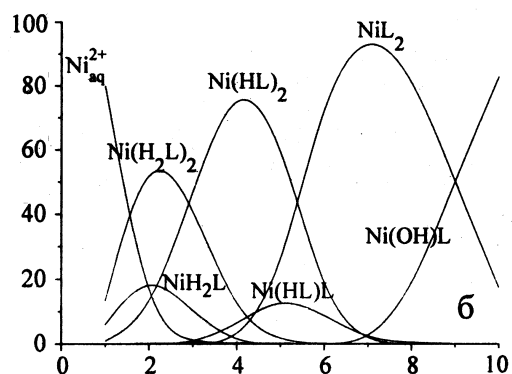
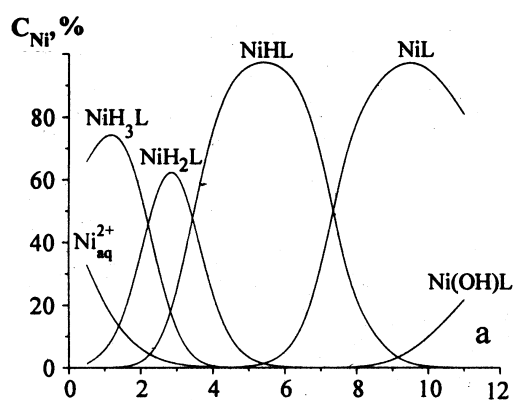


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{Ni(II)} : \text{H}_4\text{phmas} = 1:1$ (а), $1:2$ (б), $2:1$ (в). $C_{\text{Ni(II)}} = 10^{-3}$ моль/л.

ведется процесс. Схема комплексообразования $3d$ -металлов с фосфометиламиноянтарной кислотой приведена на рис. 4.

Известно, что аминокарбоксифосфоновые комплексоны являются биологически активными соединениями и играют важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов [6, 16]. Например, фосфометилглицин (более известный как глипосат или Раундап) — герби-

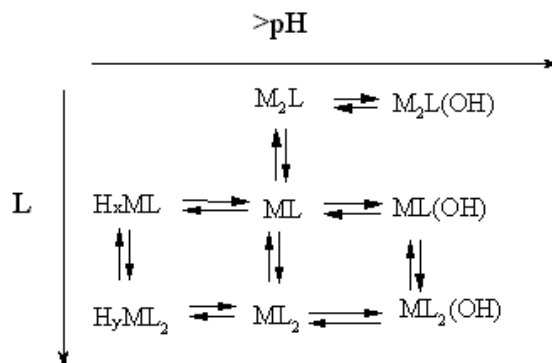


Рис. 4. Схема комплексообразования $3d$ -металлов с H_4phmas .

цид, который широко используется в агрономии, вследствие низкой фитотоксичности и быстрого биоразложения [2, 17]. Поскольку фосфометиламиноянтарная кислота — структурный аналог фосфометилглицина, представляло интерес изучение ее биологической активности.

Изучение биологической активности H_4phmas было проведено по отношению к таким микроорганизмам, как непатогенные бактериальные виды *Pseudomonas fluorescens* и *Pseudomonas aureofaciens*. Исследование данных видов вызывает большой интерес в связи с широким набором полезных для растений свойств. Вещества, обладающие способностью стимулировать подобные микроорганизмы, в свою очередь, становятся потенциальными объектами для разработки биопрепаратов для агробиотехнологии. Изучение биоактивности H_4phmas проводили в жидкой среде Гисса спустя 24, 48 и 72 ч после начала культивирования клеток в присутствии исследуемого вещества (рис. 5). Культуры микроорганизмов выращивали на скошенном питательном агаре в течение суток, затем с помощью стерильного физиологического раствора производили смыв клеточной биомассы. Рабочие суспензии бактерий содержали по $1 \cdot 10^6$ клеток/мл. В предварительно простерилизованную среду Гисса, содержащую физиологический раствор или раствор H_4phmas , вносили по 0.02 мл рабочих суспензий бактерий. Результаты учитывали фотометрическим методом при длине волны 540 нм против среды Гисса.

Добавление фосфометиламиноянтарной кислоты к бактериальным культурам привело к стимуляции роста микроорганизмов. Учет ре-

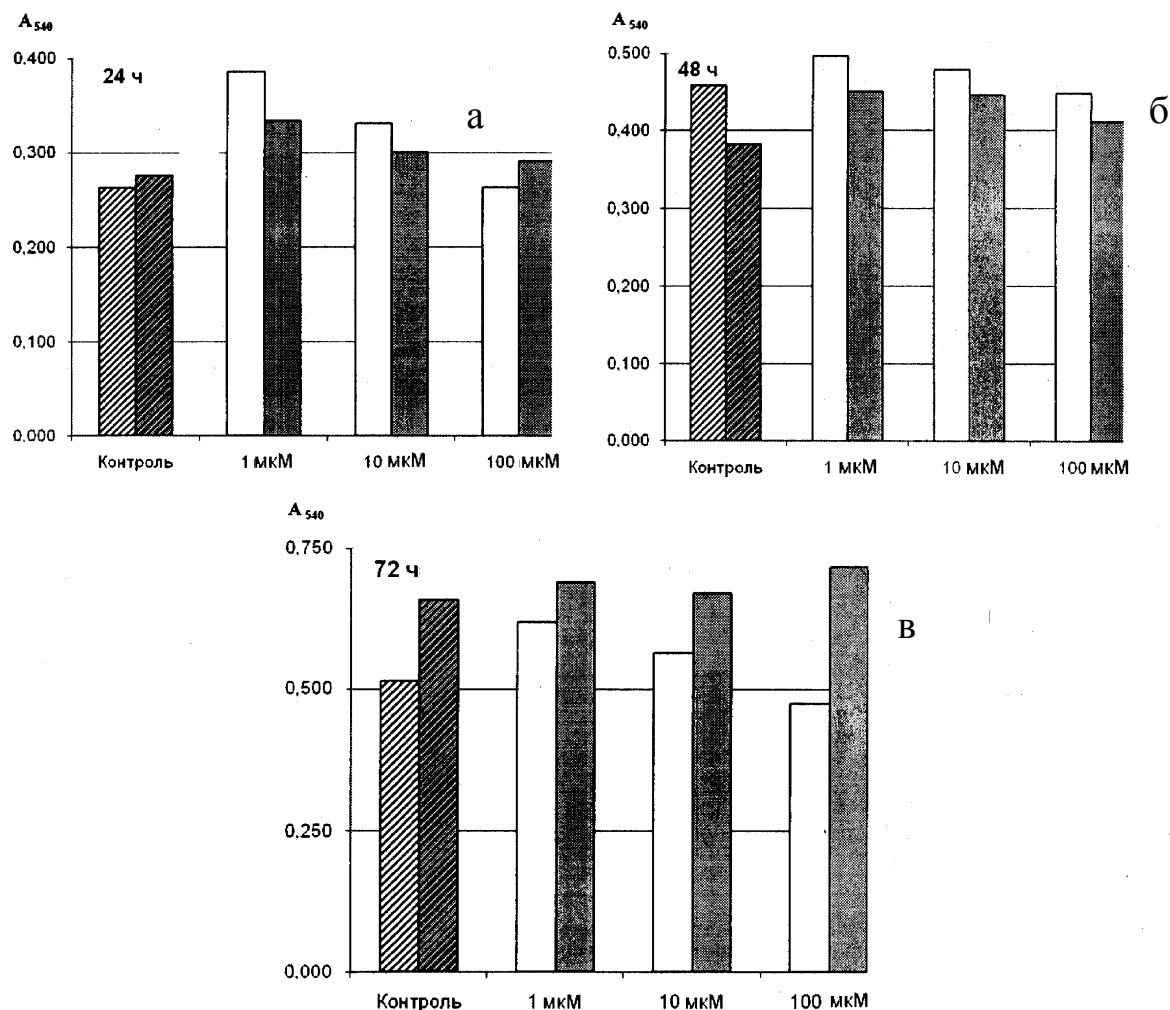


Рис. 5. Влияние H_4phmas на рост микроорганизмов в течение 24–72 ч (контроль — микроорганизмы, культивируемые без добавления исследуемого вещества).

зультатов осуществляли с помощью коэффициента прироста биомассы бактерий спустя 24 ч после начала культивирования по сравнению с контролем:

коэффициент прироста = $A_{phmas}/A_{контроль}$, отн. ед.,

где A_{phmas} и $A_{контроль}$ — значения оптической плотности бактериальной суспензии в присутствии исследуемого H_4phmas и без него.

Наиболее выраженным данный эффект оказался для 1 мкМ H_4phmas , оказывавшем воздействие на *Pseudomonas fluorescens*. Прирост клеток составил от 10 до 50 % по сравнению с контролем. При этом максимальная стимуляция размножения наблюдалась в течение первых суток

Т а б л и ц а 3

Прирост микроорганизмов в присутствии H_4phmas (24 ч культивирования)

$[H_4phmas]$, мкМ	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas aureofaciens</i>
0	1.00	1.00
1	1.28	1.55
10	1.10	1.45
100	1.04	1.19

культивирования (рис. 5, а, табл. 3). Через 48 и 72 ч (рис. 5, б, в) количество клеток в суспензии уже не превышало контрольное значение, сни-

жившись на 30—45 % по сравнению с предыдущим сроком. С увеличением концентрации фосфонометиламиносукцината было зафиксировано постепенное снижение стимулирующего воздействия. При добавлении 100 мкМ H_4phmas оптическая плотность клеточной суспензии оставалась на уровне контроля на всех этапах культивирования.

Из данных табл. 3 видно, что стимуляция одного из видов непатогенных псевдомонад носила более выраженный характер. Так, максимальный коэффициент прироста наблюдался в случае *Pseudomonas aureofaciens* и составил 1.55 в присутствии 1 мкМ вещества. С увеличением же концентрации комплексона происходило постепенное снижение данного значения до 1.19 (для 100 мкМ). Для микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* стимулирующее действие H_4phmas было менее выраженным. Максимальное увеличение прироста для 1 мкМ комплексона составило только 20 % по сравнению с контролем на вторые сутки культивирования. Что касается 100 мкМ H_4phmas , то стимуляция развития *Pseudomonas aureofaciens* с течением времени незначительно нарастала. В целом все исследуемые концентрации оказывали одинаковое влияние на данную культуру, осуществляя 10—20 %-е увеличение оптической плотности суспензии клеток.

Поскольку фосфонометиламиноянтарная кислота относится к соединениям полиаминокарбонового ряда, являясь также структурным “родственником” аспарагиновой кислоты, было проведено сравнение стимулирующих эффектов данного производного по отношению к *Pseudomonas aureofaciens* по сравнению с EDTA и аспарагиновой кислотой (Asp) (рис. 6).

В эксперименте было установлено, что 1 мкМ EDTA вызвал 20 %-е увеличение оптической плотности суспензии клеток. В присутствии 10 и 100 мкМ H_4phmas значение прироста биомассы *Pseudomonas aureofaciens* не превышало 10 % по сравнению с контролем (рост бактерий без добавления исследуемых веществ). В отличие от EDTA ни одна из исследуемых концентраций аспарагиновой кислоты не вызвала существенных изменений в развитии культуры. При этом фосфонометиламиноянтарат способствовал значительному увеличению биомассы микроорга-

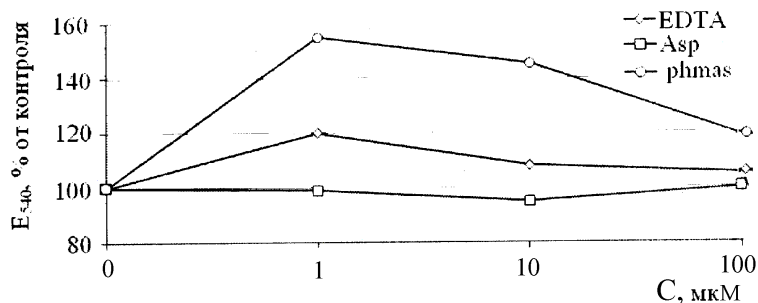


Рис. 6. Влияние H_4phmas на рост *Pseudomonas aureofaciens* в течение 24 ч по сравнению с EDTA и аспарагиновой кислотой.

низмов. Наибольшее значение, характерное для концентрации H_4phmas 1 мкМ, составило более 50 % по сравнению с контролем. С увеличением концентрации H_4phmas уровень оптической плотности постепенно снижался, но и в присутствии 100 мкМ количество бактериальных клеток было на 20 % выше, чем в контроле.

Таким образом, фосфонометиламиноянтарная кислота оказывает стимулирующее воздействие на рост грамположительных бактерий. Наибольший прирост микроорганизмов был зафиксирован в присутствии 1 мкМ H_4phmas и составил по сравнению с контролем для *Pseudomonas aureofaciens* 50 %, для *Pseudomonas fluorescens* — 20 %. Максимальное воздействие комплексона наблюдалось уже спустя 24 ч после начала культивирования микроорганизмов, постепенно снижаясь на третьи сутки.

РЕЗЮМЕ. Досліджено комплекси фосфонометил-аміноянтарної кислоти ($phmas$) з 3d-металами (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) у водних розчинах при співвідношеннях $M^{2+}:phmas = 1:1, 1:2, 2:1$ у широкому діапазоні рН (1—10). Незалежно від природи метала показано утворення комплексів загального складу $M_k(H_n phmas)_m(OH)_q$ ($k = 1, 2, n = 3—0, m = 1, 2, q = 0—1$), в яких реалізується квазіоктаедрична будова. Для комплексів Co при $pH > 8$ відбувається перебудова координаційного поліедру октаedr → тетраedr. Розраховано константи стійкості різнопротонованих комплексів, що утворюються, і побудовано діаграми розподілу комплексних форм. Близький порядок зміни в значеннях $lgK_{ст}$ комплексів свідчать про однотипну будову їх внутрішньої координаційної сфери. Вивчено біологічну активність $phmas$ по відношенню до непатогенних бактеріальних видів мікроорганізмів *Pseudomonas fluorescens* і *Pseudomonas aureofaciens*. Результати дослідження показали стимулюючий вплив $phmas$ на ріст грам-позитивних бактерій.

SUMMARY. The complexation of phosphonome-thylaminosuccinic acid (phmas) with 3d-metals (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) in aqueous solutions at ratios $\text{M}^{2+}:\text{phmas} = 1:1, 1:2, 2:1$ over a wide pH range (1–10) was investigated. Regardless of the nature of metal has been shown formation of the complexes with general composition $\text{M}_k(\text{H}_n\text{phmas})_m(\text{OH})_q$ ($k=1, 2, n=3-0, m=1, 2, q=0-1$) with the quasi-octahedral structure. There is a reorganization of the coordination polyhedron octahedron $\rightarrow$ tetrahedron for complexes of Co at $\text{pH}>8$. The stability constants of complexes with different proton composition has been calculated and their distribution diagrams are presented. A similar order of magnitude change in the values of $\lg K_{\text{st}}$ complexes indicates the same type of internal structure of their coordination sphere. The biological activity of phmas with against non-pathogenic bacterial species *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aureofaciens* was studied. The results of this investigation showed a stimulating effect of phmas on the growth grampositive bacteria.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны. -М.: Химия, 1988.
2. *Biogeochemistry of Chelating Agents* / Eds. by B.Nowack, J.M.VanBriesen. -ACS Symposium Series, Washington, DC, 2005. -P. 458.
3. Герасимчук А.И., Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 22—27.
4. Matys S.V., Laurinavichius K.S., Krupyanko V.I., Nemyanov M.A. // Proc. Biochem. -2001. -36. -№ 8-9. -P. 821—827.
5. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О., Трунова О.К. // Физиология и биохимия культ. растений. -2008. -40. -№ 5. -С. 435—440.
6. Kiss T., Lazar I., Kafarski P. // Met. Based Drugs. -1994. -1, № 2-3. -P. 247—264.
7. Nowack B. // Phosphorus in environmental Technology: Principles and Application. -London: IWA Publ., 2004. -P. 147—173.
8. Nowack B. // Water Research. -2003. -37, № 11. -P. 2533—2546.
9. Аль Ансари С.В., Аксенова Н.В., Попова Т.В. // Журн. координац. химии. -2001. -27, № 3. -С. 190—192.
10. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabicska V. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249, № 21—22. -P. 2458—2488.
11. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. -С. 79—85.
12. Billo E.J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. -1974. -10, № 8. -P. 613—617.
13. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. // Polyhedron. -2006. -25, № 15. -P. 2815—2823.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
15. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
16. Galezowska J., Gumienka-Kontecka E. // Coord. Chem. Rev. -2012. -256, № 1-2. -P. 105—124.
17. Carlisle S.M., Trevors J.T. // Water Air Soil Pollut. -1988. -39. -P. 409—420.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Биотехнологический научно-учебный центр
Одесского национального университета
им. И.И.Мечникова

Поступила 04.04.2012

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, Р.Д.Лампека

**ЯМР-СПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА
С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

Определена кристаллическая структура двух координационных соединений цинка с амидом и этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилилуksусной кислоты. На основе данных ЯМР-спектров, записанных при пониженных температурах, сделаны выводы о возможной структуре полученных комплексов в растворе.

ВВЕДЕНИЕ. Важной структурной составляющей многих природных и синтетических биологически-активных веществ являются разнообразные гетероциклические соединения, в частности, 1,2,4-триазолы, которые представляют интерес с точки зрения как бионеорганической, так и координационной химии. Строение триазолов по своим структурным особенностям напоминает пиразол и имидазол, кислотнo-основная природа которых обуславливает возможность их нахождения в составе комплексов как в ацидо-, так и в нейтральной форме.

Одним из перспективных направлений развития координационной химии является синтез комплексов, которые могут быть использованы в качестве модельных при изучении металлзависимых биологических процессов. Существует ряд работ по исследованию пиразолсодержащих биядерных комплексов цинка — эффективных катализаторов расщепления фосфоэфиров [1], что делает актуальным также исследование 3,5-бизамещенных триазолов, способных к образованию полиядерных координационных соединений. Также изучение координационных соединений цинка с хелатирующими лигандами актуально в контексте разработки флуорофоров — соединений для измерения распределения и концентрации ионов металла в биологических системах. Одними из первых лигандов, способных выполнять такую функцию, были сульфамиды 8-аминохинолина, которые за счет депротонирования сульфамидной группы могут образовывать хелатные координационные соединения [2].

В данной работе представлен синтез комплексов цинка с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилилуksусной кислоты (HL^1) и ами-

дом 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилилуksусной кислоты (HL^2). Определена кристаллическая структура соединений $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ и $Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. На основе данных ЯМР-спектров, записанных при пониженных температурах, сделаны предположения о структуре полученных комплексов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза комплексов использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.; этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилилуksусной кислоты получали по ранее описанной методике [3].

Амид 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазилилуksусной кислоты. К 20 мл концентрированного раствора аммиака прибавляли 2.32 г (0.01 моль) HL^1 . Полученный раствор кипятили с обратным холодильником на протяжении одного часа, затем растворитель упаривали в вакууме. Сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанол—ацетонитрил. HL^2 кристаллизовался в виде белого порошка. Выход — 1.3 г, 64 %.

Вычислено, %: $C_9H_9N_5O$. С 53.20; Н 4.46; N 34.46. Найдено, %: С 53.5; Н 4.4; N 34.3.

$Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$. К раствору $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.148 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали раствор HL^1 (0.232 г, 1 ммоль) в 15 мл хлороформа. При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из этого раствора выпадали бесцветные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали смесью ацетонитрил—хлороформ и сушили на воздухе. Выход $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ составил 76 %.

Вычислено, %: $C_{22}H_{24}N_{10}O_{10}Zn$. С 40.41; Н 3.70; N 21.42. Найдено, %: С 40.4; Н 3.9; N 21.1.

$Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. К раствору $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.148 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3OH при-

ливали раствор HL^2 (0.207 г, 1 ммоль) в 10 мл CH_3OH . При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из раствора выпадали бесцветные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали смесью метанол—хлороформ и сушили на воздухе. Выход $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составил 48 %.

Вычислено, %: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{Zn}$. С 34.28; Н 3.69; N 25.88. Найдено, %: С 33.8; Н 3.8; N 26.2.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance DRX 500 на частоте 500 МГц (^1H). Для отсчета химического сдвига в спектрах ПМР в качестве вторичного эталона использовали: в $\text{DMSO}-d_6$ — центральный сигнал остаточных протонов $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta = 2.503$ м.д.), в метаноле- d_4 — химический сдвиг протонов группы CH_3 ($\delta = 3.31$ м.д.).

РСА проводили по стандартной методике при комнатной температуре на дифрактометре Bruker Apex II CCD с использованием MoK_α -излучения (длина волны — 0.71073 Å). Основные параметры эксперимента указаны в таблице. Кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с использованием пакета программ CRYSTALS [4—8].

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	$\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Zn}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{Zn}$
Формульный вес	653.87	649.84
Температура, К	293(2)	293(2)
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Fddd$
a, b, c , Å	9.1159(4), 19.8640(9), 15.5880(8)	11.5619(6), 29.3676(12), 32.311(2)
α, β, γ , град.	90, 99.970(2), 90	90, 90, 90
Объем, Å ³	2780.0(2)	10970.9(10)
Z	4	32
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.56	1.57
Область съемки, θ , град.	от 1.68 до 28.52	от 1.87 до 26.37
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -25 \leq k \leq 26, -14 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 14, -27 \leq k \leq 36, -39 \leq l \leq 32$
I_{hkl} измер/ I_{hkl} независ	15797/6572 [$R(\text{int}) = 0.0003$]	16788/2803 [$R(\text{int}) = 0.0003$]
GOOF	1.101	1.101
F(000)	1344	5344
$R(I > 2\sigma_I)$	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0412$	$R_1 = 0.0483, wR_2 = 0.0516$
$R(I_{\text{изм}})$	$R_1 = 0.0728, wR_2 = 0.0567$	$R_1 = 0.0702, wR_2 = 0.0571$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кристаллическая и молекулярная структуры $\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, таблица)

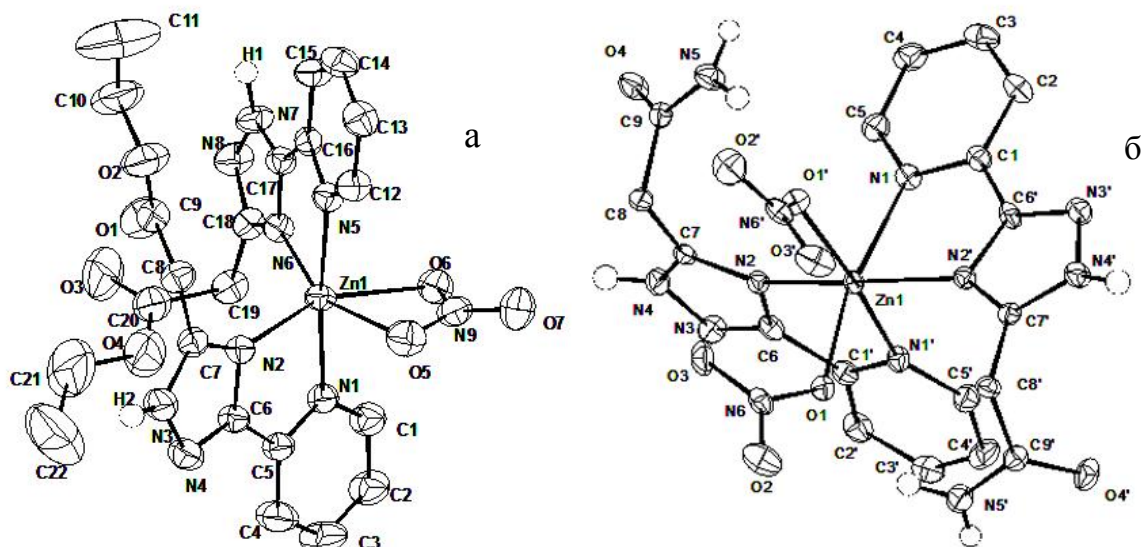


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)]^+$ (а) и $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2$ (б).

были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. В обоих случаях координационная сфера центрального иона цинка образована двумя молекулами органического лиганда, координированного бидентатно-хелатно, и дополнена до шести нитрат-анионами. Координация лигандов осуществляется посредством атома азота пиридинового и N⁴ триазольного циклов. Расстояния Zn–N изменяются и составляют 2.053–2.207 Å. Координационный полиэдр цинка в полученных соединениях можно охарактеризовать как искаженный октаэдр; отклонения углов от идеальных значений (90° и 180°) составляют 15.7° и 13.1° для Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ и Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O соответственно.

Следует отметить следующую особенность строения соединения Zn(HL¹)₂(NO₃)₂: органические лиганды в пределах одной координационной сферы отличаются конформацией и находятся в различных таутомерных формах (рис. 2). Такое строение координационного соединения судя по всему обусловлено особенностями кристаллической упаковки, а именно стабилизацией определенных таутомерных форм за счет образования межмолекулярных водородных связей с внешнесферным нитрат-анионом (рис. 3, а).

Системы водородных связей в кристаллах полученных соединений существенно отличаются. Так, в случае Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ наблюдается образование водородных связей между протонами триазольных циклов лигандов, входящих в состав комплексного катиона [Zn(HL¹)₂NO₃]⁺, инекоординированными нитрат-анионами. Следствием таких связей являются полимерные цепи типа ...[Zn(HL¹)₂NO₃]⁺(NO₃)[–][Zn(HL¹)₂NO₃]⁺(NO₃)[–][Zn(HL¹)₂NO₃]⁺... (рис. 3, а).

Для Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O, в результате образования межмолекулярных водородных связей N(4)–H(41)...O(4) (N...O 2.670(5) Å, (N...O 2.670(5) Å, NHO 163°), N(5)–H(51)...O(1) (N...O 2.981 (5) Å, NHO 147°) и N(5)–H(51)...O(4) (N...O 3.033 (5) Å, NHO 164°), наблюдается образование сложной двумерной сетки (рис. 3, б).

ПМР-спектры исследуемых координационных соединений в растворе DMSO-d₆ не позволяют сделать однозначные выводы об их строении из-за существ-

венного уширения сигналов протонов, которое обусловлено какими-либо динамическими процессами. Область ароматических протонов ПМР-спектра Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ в дейтерометаноле при комнатной температуре характеризуется присутствием трех уширенных пиков (рис. 4). Анализируя их положение и мультиплетность, мож-

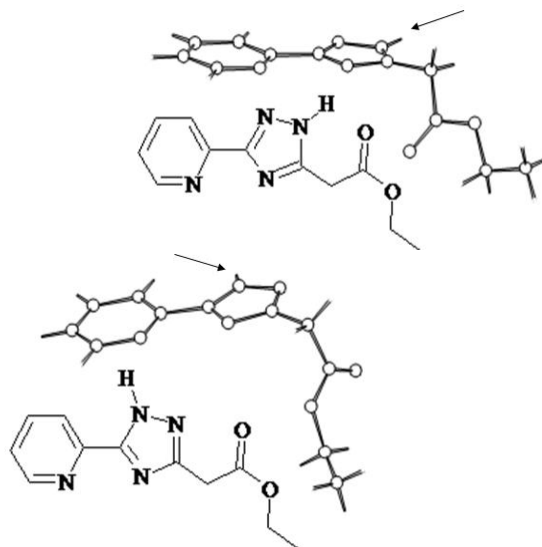


Рис. 2. Лиганды, образующие координационную сферу [Zn(HL¹)₂NO₃]⁺. Стрелкой указано положение протона.

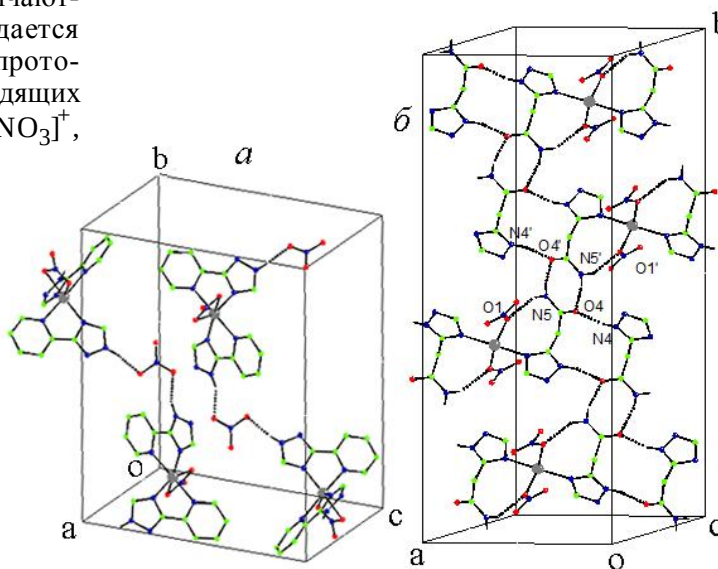


Рис. 3. Системы водородных связей в кристаллах Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ (а) и Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O (б). Для упрощения рисунка сложнэфирные группы (а), пиридиновые циклы и молекулы воды (б) не показаны.

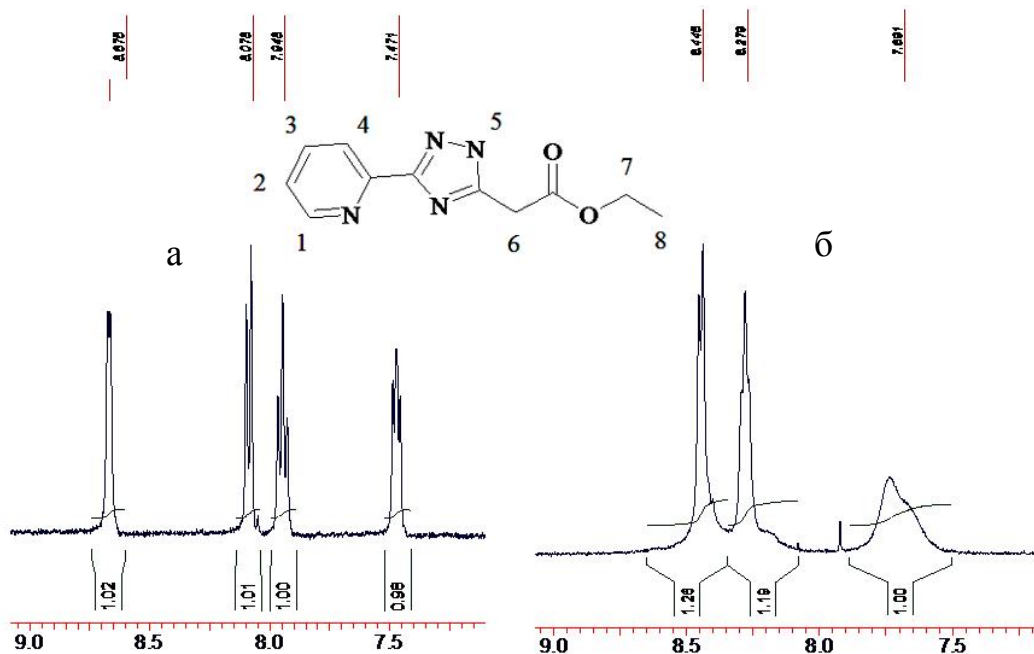
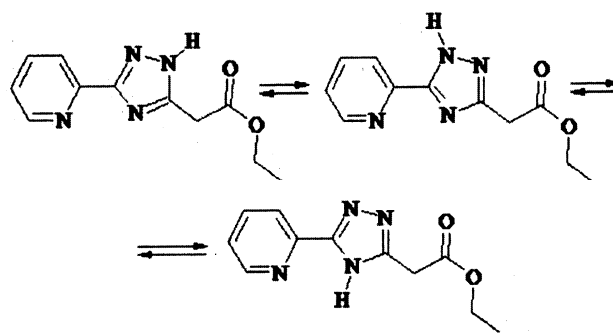


Рис. 4. Фрагменты ПМР-спектра HL^1 (а) и $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ (б) при комнатной температуре (записаны в CD_3OD).

но предположить, что дублет при 8.45, триплет при 8.28 и широкий пик в области 7.5—7.8 м.д. соответствуют сигналам 4, 3 и 2-го протонов (тут и далее протоны обозначены в соответствии с нумерацией, приведенной на рис. 4). Интересной особенностью этой области спектра является отсутствие четкого сигнала α -пиридинового протона и повышенное значение интегральных интенсивностей дублета и триплета (рис. 4, б). Таким образом, из-за сильного уширения сигнала невозможно установить величину его химического сдвига. Из этих данных можно сделать вывод, что сигнал протона 1 в комплексе $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ смещается в область более сильного поля относительно некоординированного лиганда.

Охлаждение раствора образца $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ (исследование $Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в аналогичных условиях не проводилось из-за ограниченной растворимости комплекса) приводит к появлению новых сигналов, которые мы отнесли к α -протону пиридинового кольца, а также к расщеплению широкого сигнала от соседнего протона в области 7.8—7.5 м.д., на четыре мультиплета (рис. 5). В случае изучаемых систем такое расщепление может быть обусловлено присутствием лиганда в растворе в трех тау-

томерных формах, взаимный переход которых замедляется при охлаждении и, как результат, в ПМР-спектре должны, теоретически, наблюдаться сигналы протонов от каждого таутомера:



Практически, из-за схожести структур таутомеров, значительно отличается лишь резонансная частота протонов (групп протонов), непосредственно принимающих участие во взаимопревращении одного изомера в другой, а также близлежащих протонов. В нашем случае существование лиганда в различных таутомерных формах должно обуславливать уширение сигнала в ПМР-спектре ближайшего к триазольному циклу протона, что не наблюдается. Напротив, сигнал протона 4 единственный, о мультиплетности которого можно однозначно сказать, что

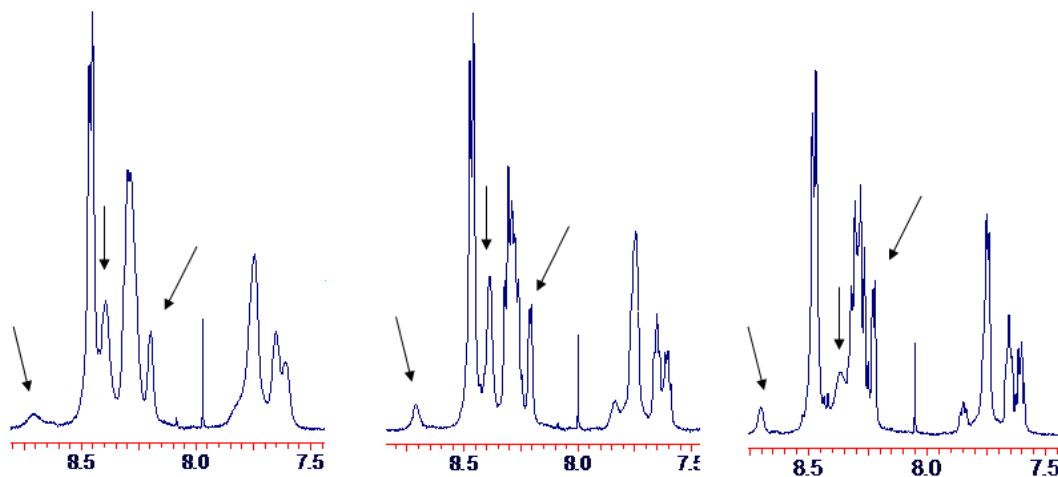


Рис. 5. Фрагменты ПМР-спектра $\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ при 10 (а), -10 (б) и 30°C (в).
Стрелками указаны сигналы α -протона пиридинового кольца.

это дублет. Еще одной причиной уширения сигналов в ПМР-спектре может быть существование в растворе $\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ динамического равновесия между комплексными частичками с разным окружением центрального атома. При этом наибольшее влияние ион металла будет оказывать на 1 и 2 протоны, что и подтверждается ЯМР-спектрами.

Таким образом, на примере $\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ показано, что изучаемые координационные соединения не сохраняют свое строение при растворении в метаноле и существуют в виде частиц с разной геометрией координационного окружения центрального атома. На присутствие среди них частиц с тетраэдрическим окружением цинка может указывать сильнополюсный сдвиг α -протона пиридинового кольца по сравнению с некоординированным лигандом, что согласуется с литературными данными [9].

РЕЗЮМЕ. Встановлено кристалічну структуру двох координаційних сполук цинку з амідом та етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. На основі даних ЯМР-спектрів, записаних при понижених температурах, зроблено висновки щодо можливої будови отриманих комплексів у розчині.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

SUMMARY. Crystal structure of two coordination compounds of zinc with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic acid ethyl ether and amid has been studied. Probable structure of obtained compounds in methanol solution were founded by means of low temperature NMR-spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benning M.M., Hong S.-B., Raushel F.M. et al. // J. Biol. Chem. -2000. -275. -P. 30556—30560.
2. Kimura E., Koike T. // Chem. Soc. Rev. -1998. -27. -P. 179—184.
3. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 30—34.
4. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. B. -1981. -37, № 7. -P. 1363—1366.
5. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // Ibid. -1995. -51, № 3. -P. 1004—1015.
6. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Göttingen, Germany, 1996.
7. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
8. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Crystallogr. A. -1979. -35, № 3. -P. 698—699.
9. Nikitin S.O., Lampeka R.D., Volovenko Y.M. et al. // Polyhedron. -2008. -27. -P. 1161—1167.

Поступила 19.12.2011

УДК 541.49:546.47

Г.Н.Масановец, И.И.Сейфуллина

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Исследованы спектральные (ИК, ЭСП) и термические свойства новых биологически активных координационных соединений ZnX_2 ($X = Cl, Br, NCS$) с N-замещенными (диметил-, диэтил-, пиперидин-) тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами (соответственно L_1-L_3). Методами элементного анализа и кондуктометрии определен состав их внутренней сферы — $[Zn(L)X_2]$. Установлено, что молекулы лигандов координированы к атомам металла через тионные атомы серы и сульфенамидные атомы азота с замыканием пятичленных циклов.

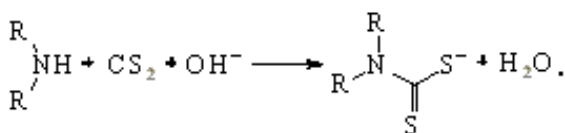
ВВЕДЕНИЕ. Среди биологически активных комплексов переходных металлов с производными дитиокарбамовой кислоты (дитиокарбаматы, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды) наиболее изучены дитиокарбаматы цинка(II), многие из которых являются антимикробными [1], противораковыми [2], антидиабетическими агентами [3]. Также известно, что координационные соединения цинка(II), содержащие узел N_2S_2 , входят в состав многих ферментных препаратов [4], а сами ионы цинка(II), в зависимости от состава и структуры их соединений, оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие на различные ферменты [5]. Учитывая тот факт, что цинк(II) и производные дитиокарбамовой кислоты обладают биологической активностью, можно ожидать проявления значительного синергизма и специфики их действия в составе комплексов. Действительно, ранее синтезированные нами комплексы цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами оказались эффективными модификаторами активности ферментов протеолитического и гликолитического действия [6].

С учетом того, что строение и физико-химические свойства соединений определяют их биологическую активность, в продолжение исследований в рамках рассматриваемой тематики была сформулирована цель настоящей работы: синтезировать и установить строение координационных соединений цинка(II) с L. Молекулярный дизайн лигандов был спланирован по принципу: одинаковый центральный фрагмент $>NC(S)SN<$ и разные по строению заместители у атомов азо-

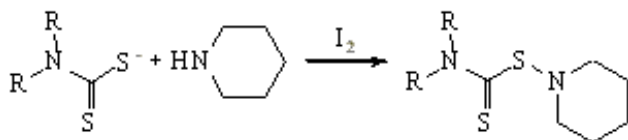
та. Такой подход позволяет выявить влияние различных функциональных групп в молекулах лигандов на состав, строение и, в итоге, на проявляемую биологическую активность конечных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали $ZnCl_2$, $Zn(NCS)_2$, цинковую пыль, HBr, KI квалификации ч.д.а., Br_2 , I_2 , N,N-диметилдитиокарбамат натрия, диэтиламин, пиперидин квалификации ч. $ZnBr_2$ получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 [7]. Амины очищали перегонкой, органические растворители — стандартно. ИК-спектры поглощения образцов (таблетки с KBr) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$. Молярную электропроводность (λ) 0.001 М растворов комплексов в CH_3CN измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25°C . Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в CH_3CN снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале $20-1000^\circ\text{C}$ (скорость нагревания — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, чувствительность ДТА и ДТГ — $1/5$ максимальной, эталон — Al_2O_3).

Для синтеза L, содержащих различные заместители, предварительно взаимодействием эквимольных количеств амина (диэтиламина, пиперидина), сероуглерода и гидроксида натрия в охлажденном до $-5-0^\circ\text{C}$ водном растворе получали соответствующие дитиокарбаматы натрия [8]:



N-замещенные тиокарбамоил-*N*'-пентаметилсульфенамиды синтезировали следующим образом. К раствору 0.5 моль соответствующего дитиокарбамата натрия в 200 мл воды добавляли 198 мл (2 моль) пиперидина [9]:



$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ (L_1), C_2H_5 (L_2) и $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ (L_3).

Реакционную смесь нагревали до температуры 45—50 °С и при интенсивном перемешивании постепенно в течение 2—3 ч прибавляли 500 мл водного раствора, содержащего 127 г йода и 125 г йодида калия. Температура реакционной смеси при завершении реакции составляла 25—35 °С. Образующиеся осадки отфильтровывали, промывали водой, этанолом и высушивали на воздухе.

Полученные вещества очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Контроль за чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинках с нанесенным слоем Al_2O_3 в системе четыреххлористый углерод : гексан (1:2) с проявлением их парами йода. Выход L — 82—94 %. Синтезированные соединения хорошо растворимы на холоду в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, хлороформе, бензоле, ацетонитриле, а при нагревании — в метаноле, этаноле.

Комплексы цинка(II) с L ($[\text{Zn}(\text{L}_1)(\text{NCS})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Br}_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}_3)(\text{NCS})_2]$) синтезировали реакцией эквимольных количеств ZnCl_2 и ZnBr_2 в диэтиловом эфире, а $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ — в ацетоне и насыщенных растворов L в диэтиловом эфире. Осадки белого цвета, образующиеся сразу же после смешения растворов, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Полученные соединения хорошо растворимы в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, ацетоне, этаноле, хуже — в хлороформе и бензоле. Выход 66 %.

Найдено, %: N 14.66; S 33.32; Zn 16.99.

$[\text{Zn}(\text{L}_1)(\text{NCS})_2]$. Вычислено, %: N 14.52; S 33.24; Zn 16.94. Выход 78 %.

Найдено, %: N 7.76; S 17.47; Cl 19.31; Zn 17.77. $[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$. Вычислено, %: N 7.60; S 17.39; Cl 19.23; Zn 17.73. Выход 77 %.

Найдено, %: N 6.27; S 14.09; Br 34.99; Zn 14.33. $[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Br}_2]$. Вычислено, %: N 6.12; S 14.01; Br 34.92; Zn 14.29. Выход 68 %.

Найдено, %: N 13.29; S 30.19; Zn 15.39. $[\text{Zn}(\text{L}_3)(\text{NCS})_2]$. Вычислено, %: N 13.15; S 30.11; Zn 15.35.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно разработанным методикам синтеза, при взаимодействии солей цинка(II) с L в твердом виде впервые были выделены координационные соединения с мольным соотношением металл : лиганд = 1:1.

Для определения центров локализации координационной связи был проведен сравнительный анализ ИК-спектров L и комплексов с использованием концепции тиоамидных полос [10], согласно которой полосы I (1480—1540 cm^{-1}), IV (960—980 cm^{-1}) и V (530—585 cm^{-1}) обусловлены, соответственно, в основном вкладом $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\delta(\text{NCS})$, а II (1230—1280 cm^{-1}) и III (1120—1160 cm^{-1} и 1010—1050 cm^{-1}) — скелетными колебаниями со значительным вкладом всех связей тиоамидной системы и ее ближайшего окружения.

Установлено, что тиоамидная полоса I в ИК-спектрах комплексов существенно смещается в высокочастотную область (на ~15—40 cm^{-1}), по сравнению со спектрами L ($\nu(\text{C}-\text{N}) = 1465—1510 \text{ cm}^{-1}$), что свидетельствует о повышении кратности связи $\text{C}-\text{N}$. Тиоамидная полоса IV в ИК-спектрах комплексов незначительно смещается в низкочастотную область (на ~5—10 cm^{-1}), по сравнению со спектрами L ($\nu(\text{C}=\text{S}) = 980—995 \text{ cm}^{-1}$). Такое положение тиоамидных полос I и IV однозначно указывает на участие тионных атомов серы в образовании координационных связей с цинком(II). Амбидентатная NCS-группа в роданидных комплексах имеет N-связывание.

Величины молярной электропроводности (λ) соединений в CH_3CN (табл. 1) ниже, чем для двухионных электролитов [11].

Полоса низкой интенсивности при ~350 нм, наблюдаемая в ЭСП L , отсутствует в спектрах полученных комплексов (табл. 1). Это указывает на участие в координации тионного атома серы, что согласуется с данными ИК-спектроско-

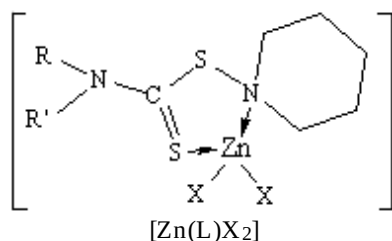
Т а б л и ц а 1

Параметры ЭСП и значения молярной электропроводности соединений в CH_3CN

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{, нм}}$ (lge)	Переход	$\lambda, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{, нм}}$ (lge)	Переход	$\lambda, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
L_1	345 (1.87)	$n \rightarrow \pi^*$	—	$[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$	281 (3.91)	$n \rightarrow \sigma^*$	84
	279 (3.95)	$n \rightarrow \sigma^*$			237 (3.89)	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	235 (3.96)	$\pi \rightarrow \pi^*$		$[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Br}_2]$	285 (3.93)	$n \rightarrow \sigma^*$	78
$[\text{Zn}(\text{L}_1)(\text{NCS})_2]$	276 (3.85)	$n \rightarrow \sigma^*$	78		240 (3.91)	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	233 (3.98)	$\pi \rightarrow \pi^*$		L_3	356 (1.97)	$n \rightarrow \pi^*$	—
L_2	358 (1.89)	$n \rightarrow \pi^*$	—		282 (4.00)	$n \rightarrow \sigma^*$	
	281 (4.11)	$n \rightarrow \sigma^*$			241 (3.92)	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	236 (4.12)	$\pi \rightarrow \pi^*$		$[\text{Zn}(\text{L}_3)(\text{NCS})_2]$	278 (3.81)	$n \rightarrow \sigma^*$	79
					230 (3.86)	$\pi \rightarrow \pi^*$	

пии. Полосы высокой интенсивности при ~ 280 и ~ 230 нм в спектрах комплексов вызваны соответственно $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами в группе $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ [8].

Из анализа полученных экспериментальных данных можно заключить, что спектральные характеристики синтезированных комплексов независимо от лиганда и аниона идентичны. Более того, они идентичны характеристикам, полученным для ранее изученных комплексов, включая бромидный комплекс цинка(II) с L_1 , строение которого было установлено методом РСА [12]. По-видимому, можно констатировать, что все рассматриваемые координационные соединения изоструктурны и представляют собой хелаты, образованные в результате замыкания пятичленных металлоциклов с участием тионного атома серы и сульфенамидного атома азота:



Т а б л и ц а 2

Результаты термического анализа соединений

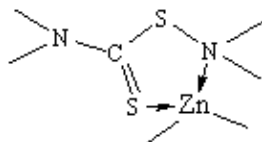
Соединение	Интервал температур по ТГ, $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{макс}}^*$ по ДТА, $^{\circ}\text{C}$	Суммарная потеря массы по ТГ, %
L_1	50–100	77(↓)	—
	120–410	200(↑), 210(↓)	87
$[\text{Zn}(\text{L}_1)(\text{NCS})_2]$	75–200	130(↑)	4
	240–380	300(↓), 350(↑)	47
	460–800	600(↑)	60
L_2	30–90	38(↓)	—
	120–430	150(↑), 210(↓)	86
$[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$	50–160	120(↑)	5
	200–300	270(↓)	34
	340–510	360(↓), 410(↑), 500(↓)	55
	580–860	630(↑), 720(↑), 830(↓)	84
$[\text{Zn}(\text{L}_2)\text{Br}_2]$	50–160	150(↑)	4
	210–310	270(↓)	29
	320–450	330(↓), 400(↑), 440(↓)	43
	490–830	620(↑), 720(↑), 760(↓)	98
L_3	40–110	101(↓)	—
	140–430	170(↑), 180(↓), 250(↑)	86
$[\text{Zn}(\text{L}_3)(\text{NCS})_2]$	60–210	150(↑)	17
	250–420	290(↑), 410(↑)	27
	480–600	520(↓), 570(↑)	79
	710–880	730(↑), 830(↓)	92

* ↓ — Эндо-, ↑ — экзотермический эффект.

Термогравиметрически установлено, что термоллиз комплексов имеет многоступенчатый характер, а все они превосходят исходные L по термической устойчивости (табл. 2).

Конечный продукт термодеструкции всех полученных соединений — ZnO. Учитывая обнаруженную термостабильность комплексов до 120—150 °C (что совпадает с интервалом проведения процессов вулканизации [13]), можно рекомендовать их для дальнейшего исследования эффективности в качестве ускорителей вулканизации резиновых смесей, тем более, что бромидные комплексы кобальта(II) и цинка(II) с L₁ и L₃ проявляют вулканизационную активность [14].

ВЫВОДЫ. По результатам проведенного исследования, а также опираясь на данные работы [6], можно сделать вывод, что несмотря на установленное однотипное строение комплексов и одинаковый хелатный узел:



именно наличие в их молекулах различных структурных фрагментов и анионов определяет их биологическую активность. Можно констатировать, что наибольшее влияние оказывает структурный фрагмент пиперидина, наименьшее — диэтиламина, фрагмент диметиламина занимает промежуточное положение, а анионы по активности можно расположить в такой ряд: NCS > Br > Cl. Также, благодаря установленной высокой термостабильности изученных комплексов, перспективным является исследование их вулканизационных свойств с целью выявления наиболее активных химических добавок для переработки резиновых смесей.

РЕЗЮМЕ. Досліджено спектральні (ІЧ, ЕСП) та термічні властивості нових біологічно активних координаційних сполук ZnX₂ (X = Cl, Br, NCS) з N-заміщеними (диметил-, діетил-, піперидин-) тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами (відповідно L₁—L₃). Методами елементного аналізу та кондуктометрії визначено склад їх внутрішньої сфери — [Zn(L)X₂].

Встановлено, що молекули лігандів координовані до атомів металу через тійонні атоми сульфуру та сульфенамідні атоми нітрогену з утворенням п'ятичленних циклів.

SUMMARY. Spectral (IR, UV-vis) and thermal properties of new biologically active complexes of ZnX₂ (X = Cl, Br, NCS) with N-substituted (dimethyl-, diethyl-, piperidine-) N'-pentamethylenesulfenamides (correspondingly L₁—L₃) were investigated. By means of conductivity measurements and elementary analysis the composition of their inner sphere was set — [Zn(L)X₂]. It was determined that molecules of ligands are coordinated to metal atoms through the thionic sulfur atom and the sulfenamide nitrogen atom with formation of five-member cycles.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yilmaz V.T., Yazicilar T.K., Cesur H. et al. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. -2003. -**33**, № 4. -P. 589—605.
2. Milacic V., Chen D., Giovagnini L. et al. // Toxicol. Appl. Pharm. -2008. -**231**, № 1. -P. 24—33.
3. Yoshikawa Y., Adachi Y., Sakurai H. // Life Sci. -2007. -**80**, № 8. -P. 759—766.
4. Ленский А.С., Белагин И.Ю., Быликин С.Ю. Биофизическая и бионеорганическая химия. -М.: Медицинское информационное агентство, 2008.
5. Медянцева Э.П., Вертиб М.Г., Будников Г.К. // Успехи химии. -1998. -**67**, № 3. -С. 252—260.
6. Варбанец Л.Д., Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н. и др. // Укр. биохим. журн. -2011. -**83**, № 3. -С. 25—36.
7. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Пер. с нем. под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985.-Т.4.
8. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. -М.: Наука, 1984.
9. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2007. -**12**, № 1. -С. 78—84.
10. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. -1973. -**18**, № 2. -P. 121—129.
11. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**, № 1. -P. 81—122.
12. Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Вологжанина А.В. // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 2. -С. 222—227.
13. Химическая энциклопедия: в 5 т. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.
14. Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Овчаров В.И. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. -2010. -№ 3. -С. 111—116.

УДК 544.344

В.І.Чедрик, Н.І.Бобир, С.М.Орлик, О.Д.Васильєв

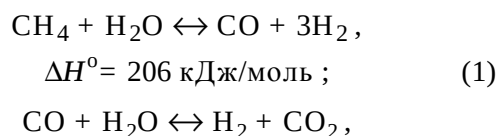
КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-ВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ
НА ОСНОВІ СТАБІЛІЗОВАНОГО ZrO₂ В ПРОЦЕСІ ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Досліджено каталітичні властивості Ni-вмісних композитів на основі стабілізованого діоксиду цирконію в процесі парової конверсії метану. Активність композитів визначається їх складом (вміст Ni — 20–40 %) та природою стабілізуючої добавки (Y₂O₃, Sc₂O₃, Sc₂O₃-CeO₂). Введення до складу композиту Ni/ScCeSZ промоторів (Pt, Pd) підвищує його активність та сіркостійкість.

ВСТУП. Твердооксидні паливні елементи (ТОПЕ) з цирконійкерамічним електролітом цінні перш за все завдяки своїй здатності споживати як паливо неочищений водень, вуглеводні, сірководень та інше шляхом внутрішнього риформінгу або прямого окиснення [1, 2]. Каталітичні властивості анодних матеріалів у реакціях окиснювального перетворення метану впливають на ефективність роботи ТОПЕ при використанні природного газу як палива [3, 4].

Сумарним процесом, що перебігає в паливній комірі, є глибоке окиснення метану киснем. Оскільки утворені вода та діоксид вуглецю знаходяться в анодному просторі паливного елементу, то в умовах роботи середньотемпературного ТОПЕ (600–800 °C), окрім глибокого та парціального окиснення, можливий перебіг реакцій парової та вуглекислотної конверсії метану, а також реакції зсуву водяного газу. Тому найбільш повним відображенням електрохімічного окиснення природного газу в ТОПЕ є гетерогенно-каталітична окси-вуглекислотно-парова конверсія метану.

Як тестові для вивчення каталітичних властивостей прототипів анодних матеріалів використовують більш прості реакції окиснювальної конверсії метану — парціальне та глибоке окиснення, парову та вуглекислотну конверсію в синтез-газ [5, 6]. Процес парової конверсії метану описується рівнянням (1) з урахуванням взаємодії монооксиду вуглецю з водяною парою в реакції зсуву водяного газу (2) [7, 8]:



$$\Delta H^0 = -41 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Компоненти анодних матеріалів повинні забезпечувати достатню змішану іоно-електронну провідність і високу каталітичну активність. Як матеріали електроліту найбільш часто використовують композити складу (8–12) % Y₂O₃ + ZrO₂ і (8–12) % Sc₂O₃ + ZrO₂, середні значення провідності для яких становить 1.04·10⁻² і 5.96·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ відповідно, в інтервалі температур 600–800 °C [9–12]. Як електропровідну частину композитного аноду найчастіше використовують нікель, оскільки він виявляє високу активність у процесах каталітичної конверсії метану. Тому було синтезовано і досліджено ряд композитів з масовою часткою Ni 10–40 % на основі носія 10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂ та зразки каталізаторів з вмістом нікелю 20 %, імпрегнованого на різних носіях стабілізованого діоксиду цирконію: 10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂, 8 % Sc₂O₃—ZrO₂ та 12 % Y₂O₃—ZrO₂.

Природний газ (метан) часто містить невеликі домішки сірковмісних сполук (сірководень, меркаптани), які є отрутою для анодних матеріалів на основі Ni. Для запобігання дезактивації таких композитів під дією сірковмісних сполук їх допують невеликими кількостями металів платинової групи [13, 14]. Тому було приготовано зразки каталізатора 20 % Ni/10 % Sc₂O₃—1 % CeO₂—ZrO₂, допованого 0.1 % платини та паладію.

У даній роботі представлено результати дослідження Ni-вмісних композитів на основі Y-, Sc-стабілізованого діоксиду цирконію (Y(Sc,Ce)-SZ), у тому числі допованих металами платинової групи (Pd, Pt), в реакції парової конверсії метану (ПКМ).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Нікелеві каталізатори готували просоченням порошків складу (% мол.) 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , 8 % Sc_2O_3 — ZrO_2 та 12 % Y_2O_3 — ZrO_2 розплавом нітрату нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 56.7^\circ\text{C}$) з наступною сушкою та прожарюванням на повітрі при 500°C протягом 5 год. Вміст металу в зразках 10—40 % мас. (у перерахунку на метал). Зразок з вмістом NiO 40 % готували спіканням суміші порошків (% мол.) 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 та NiO + 5 % (ваг.) полівінілового спирту (пороутворювач). Pd та Pt (0.1 % мас.) вводили просоченням порошків $\text{NiO}/\text{ScCe}(\text{Y})\text{SZ}$ за вологоємністю водними розчинами $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ та H_2PtCl_6 з наступною сушкою та прожарюванням на повітрі при 500°C протягом 5 год.

Каталітичні властивості зразків у реакції парової конверсії метану досліджували в проточному кварцевому реакторі при атмосферному тиску і об'ємній швидкості газової суміші (5—10 % об. CH_4 в He (Ar) — 6600 або 7200 год $^{-1}$ з хроматографічним аналізом (детектор по теплопровідності) вихідних речовин та продуктів реакції (CH_4 , CO_2 , CO , H_2). Каталітичну активність синтезованих зразків характеризували конверсією CH_4 в CO , CO_2 , H_2 та температурою досягнення певної конверсії метану (T_{10} , T_{50} , T_{90}). Зразки каталізаторів (1 см 3 , фракція 1—2 мм) перед каталізом відновлювали воднем *in situ* (суміш 10 % об. H_2 в He , швидкість потоку 100 мл/хв) при 800°C , після чого каталізатор охолоджували в гелії до кімнатної температури протягом 1 год. Реакційну суміш (5—10 % об. CH_4 в He (Ar)) насичували водяною парою у співвідношенні ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$) ≥ 2 для запобігання завуглицювання.

Фазовий склад порошків стабілізованого діоксиду цирконію, які використовували як носії каталізаторів, досліджували методом РФА (ДРОН-ЗМ, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Встановлено, що при кімнатній температурі зразки ZrO_2 , стабілізовані 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 , 8 % Sc_2O_3 та 12 % Y_2O_3 , ідентифікуються як кубічна модифікація ZrO_2 . На основі аналізу рентгенограм зразка 40 % $\text{NiO}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ —1 % CeO_2 — ZrO_2 до і після роботи каталізатора в процесі парової конверсії метану встановлено, що активний компонент не утворює сполук з матеріалом твердого електроліту 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 (рис. 1). Ана-

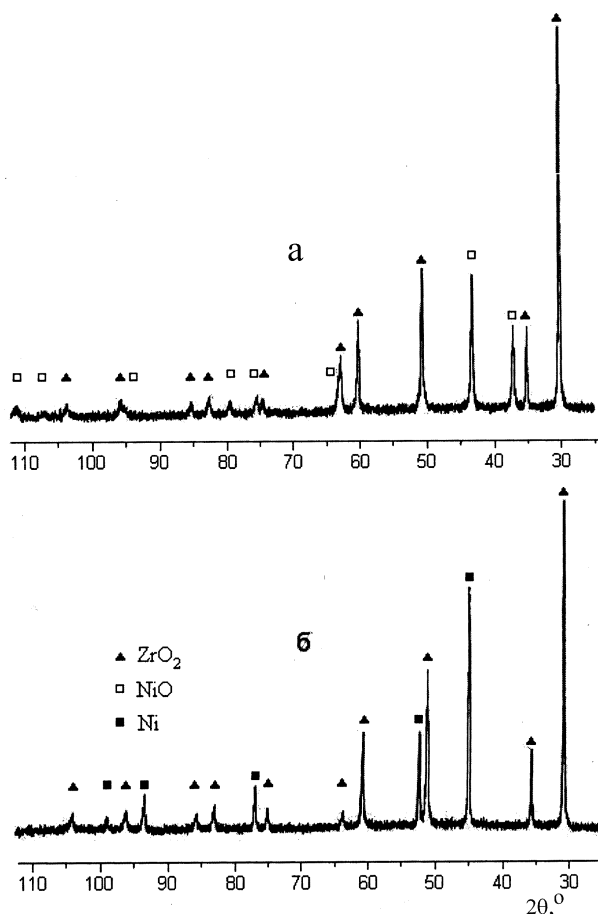


Рис. 1. Рентгенограми зразка 40 % $\text{NiO}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ —1 % CeO_2 — ZrO_2 до (а) і після (б) роботи каталізатора в процесі парової конверсії метану.

лізуючи електронні мікрофотографії (ПЕМ) порошку носія 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 можна побачити, що він містить частинки розміром 20—50 нм, об'єднані в агломерати розміром до 8.5 мкм.

На основі визначення питомої поверхні нікельвмісних композитів по тепловій десорбції аргону можна сказати, що збільшення вмісту нікелю в каталізаторі від 5 до 40 % мас. призводить до зменшення питомої поверхні каталізатора з 28.5 до 22.1 м 2 /г, імовірно, за рахунок зменшення дисперсності часток Ni в композиті на основі ScCeSZ :

Ni , %	10	15	20	30	40
S , м 2 /г	28.5	27.0	27.1	24.6	22.1

На рис. 2 представлені залежності конверсії метану від температури на зразках каталізатора-

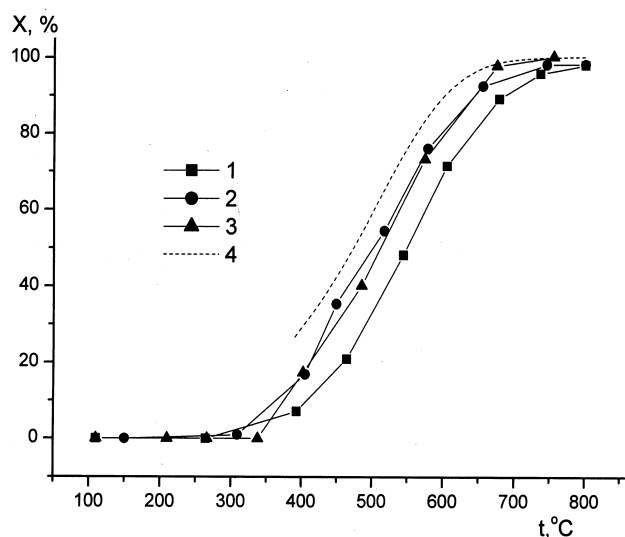


Рис. 2. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії ($5\% \text{CH}_4 + 10\% \text{H}_2\text{O}$ в $\text{He}(\text{Ar})$, $V=6600 \text{ год}^{-1}$) для зразків $\text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3-1\% \text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ з різним вмістом нікелю: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 % Ni ; 4 — рівноважна крива.

рів, приготовлених на основі $10\% \text{Sc}_2\text{O}_3-1\% \text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ з різним вмістом нікелю, в процесі парової конверсії метану. Видно, що каталізатор з 20 % мас. Ni більш активний у порівнянні зі зразком, що містить 10 % мас. Ni : 10, 50 та 90 % конверсія метану досягається на ньому при температурах на $40-45^\circ\text{C}$ нижче, тоді як активність зразків з вмістом 20 и 40 % мас. Ni практично однакова. Порівняння з розрахованою [15, 16] рівноважною кривою реакції при співвідношеннях реагентів $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 : \text{He}(\text{Ar}) = 10:5:95$ свідчить про те, що це не пов'язано з досягненням рівноваги в умовах експериментів. Однакову активність зразків, які містять 20 та 40 % Ni , можна пояснити тим, що зі збільшенням вмісту Ni в композиті зменшується площа активної поверхні внаслідок агломерації часток металу, тому кількість Ni , здатного активувати молекули метану, змінюється незначно.

Вплив природи стабілізуючої добавки (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$) на активність композиту досліджено на зразку, що містить 20 % Ni . При температурах $730-800^\circ\text{C}$ на всіх зразках досягається висока (98—99 %) конверсія метану, тоді як при більш низьких температурах зразок на основі YSZ показує дещо кращу активність порівняно з каталізатором на основі $\text{Sc}(\text{Ce})\text{SZ}$:

10—90 % конверсія метану досягається при температурах, нижчих на $20-25^\circ\text{C}$. Як показано в роботі [17], причиною меншої активності композиту на основі ScSZ є більш сильна взаємодія між частинками Ni та стабілізованого скандієм діоксиду цирконію, що приводить до іншого розподілу поверхневих часток металу.

На рис. 3 представлено температурні залежності парової конверсії метану на композиті $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3-1\% \text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$, допованому Pt і Pd . Для більш точного врахування зменшення активності Ni -вмісного композиту в резуль-

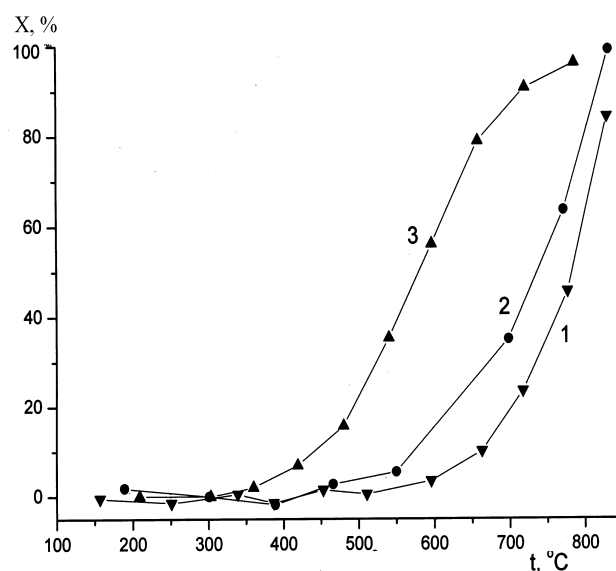


Рис. 3. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії ($10\% \text{CH}_4 + 20\% \text{H}_2\text{O}$ в $\text{He}(\text{Ar})$, $V=7200 \text{ год}^{-1}$) для каталізатора $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3-1\% \text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (1), промотованого $0.1\% \text{Pd}$ (2) та $0.1\% \text{Pt}$ (3).

таті агломерації часток при введенні МПГ (Pt , Pd), зразок $20\% \text{Ni}/10\% \text{Sc}_2\text{O}_3-1\% \text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ (рис. 3, крива 1) був додатково прожарений (5 год при 550°C), тому його активність нижча від наведеної на рис. 2 (крива 2). Видно, що введення невеликих кількостей благородних металів підвищує активність каталізатора, більше у випадку Pt : спостерігається зниження температури досягнення 50 %-ї конверсії CH_4 на 200°C , для Pd — на 45°C . Зниження температури досягнення високих ступенів перетворення (90 %) складає 120°C для Pt та 20°C для Pd . Метали платинової групи відрізняються за активністю в реакції парової конверсії метану: активність платини вища за акти-

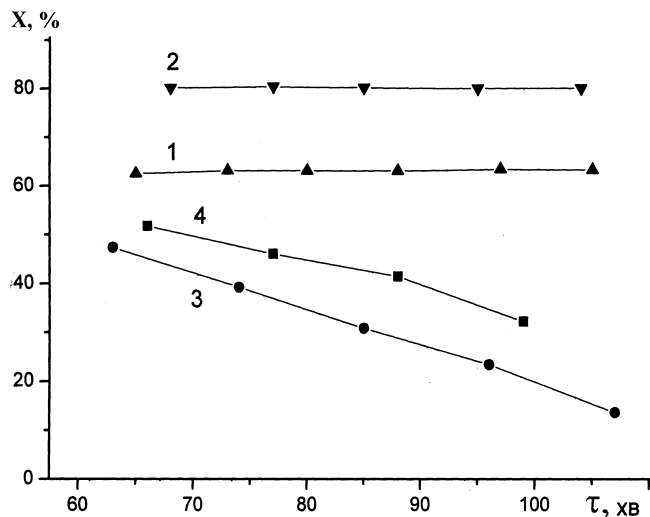


Рис. 4. Зміна конверсії метану (X) в часі (ПКМ, 10 % $\text{CH}_4 + 20$ % H_2O в He , $V=7200$ год $^{-1}$, 800 °C (1, 2); в присутності 0.02 % SO_2 (3, 4)) на каталізаторах: 1, 3 — 20 % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 ; 2, 4 — 0.1 % $\text{Pd}/20$ % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 .

вність паладію. Це узгоджується з літературними даними. Так, у роботі [7] дано наступний ряд активності металів платинової групи, які нанесені на стабілізований діоксид цирконію: Rh , $\text{Pt} > \text{Ir}$, $\text{Pd} > \text{Ru}$.

При високих температурах, характерних для роботи паливних елементів (700—800 °C), на всіх зразках каталізаторів серед продуктів реакції парової конверсії метану хроматографічно фіксується лише моноксид вуглецю та водень, отже, досягається близько 100 % селективність по CO та H_2 .

На рис. 4 показано результати дослідження впливу SO_2 на каталітичну активність композитів на основі стабілізованого діоксиду цирконію. Видно, що активність Ni -вмісних зразків каталізаторів, у тому числі допованого Pd , у процесі парової конверсії метану залишається стабільною протягом майже двох годин (криві 1, 2). Однак при введенні в реакційну суміш діоксиду сірки в кількості 0.02 % спостерігається зниження ступеня перетворення метану в часі, більше протягом другої години каталізу. Це можна пояснити блокуванням активної поверхні утвореними малоактивними сульфатами NiSO_4 . Через ~100 хв після введення SO_2 перетворення метану знижується до 20 % для непротонованого зразка та до 33 % для допованого Pd і,

відповідно, становить 32 та 41 % від значення їх початкової активності за відсутності SO_2 у реакційній суміші, тобто зразок, допований паладієм, виявляє дещо більшу стійкість до дії SO_2 .

Оскільки анод твердооксидного паливного елемента є металокерамічним композиційним матеріалом, було проведено порівняльне дослідження каталітичної активності композитів, приготованих методами просочення та спікання в процесі парової конверсії метану. Обидва зразки — 40 % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , приготовлений просоченням носія 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 розчином нітрату нікелю з наступним прожарюванням та відновленням, і зразок 34 % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , приготовлений спіканням порошків 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 та NiO (при $P=19$ МПа, $T_{\text{спікання}}=1450$ °C) показали високу активність (рис. 5). При температурах вищих за 700 °C досягається 95—99 % конверсія метану.

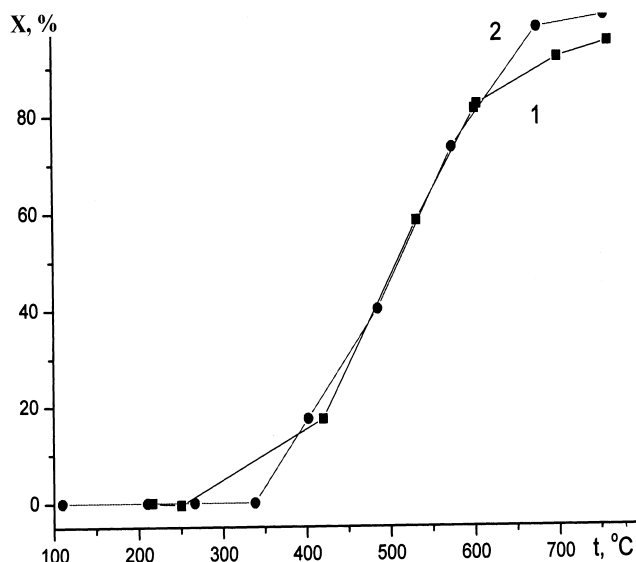


Рис. 5. Залежність конверсії метану (X) від температури в реакції парової конверсії (5 % $\text{CH}_4 + 10$ % H_2O в He , $V=6600$ год $^{-1}$) для зразків $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 різного способу приготування: 1 — 40 % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , нанесений імпрегуванням з розчину; 2 — 34 % $\text{Ni}/10$ % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2 , спечений (одержаний спіканням порошків NiO та 10 % Sc_2O_3 —1 % CeO_2 — ZrO_2).

ВИСНОВКИ. Отже, Ni -вмісні каталізатори на основі композитів $\text{Y}(\text{Sc},\text{Ce})\text{SZ}$, прототиби анодних матеріалів ТОПЕ, виявляють високу акти-

вність у реакції парової конверсії метану в інтервалі температур 600—800 °С. При цьому їх активність залежить від кількості нанесеного нікелю (вищу активність виявив зразок, що містить 20 % Ni) і практично не залежить від природи стабілізуючої добавки носія (Y_2O_3 або Sc_2O_3 , CeO_2). Допування композиту 0,1%Pt та Pd суттєво підвищує каталітичну активність в ПКМ та дещо знижує негативний вплив SO_2 .

РЕЗЮМЕ. Исследованы каталитические свойства Ni-содержащих композитов на основе стабилизированного диоксида циркония в процессе паровой конверсии метана. Активность композитов определяется их составом (содержание Ni — 20–40 %) и природой стабилизирующей добавки (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sc_2O_3 — CeO_2). Введение в состав композита Ni/ScCeSZ промоторов (Pt, Pd) увеличивает его активность и сероустойчивость.

SUMMARY. Catalytic properties of Ni-containing composites based on stabilized zirconia in steam conversion of methane are studied. Activity of catalysts is caused by their composition (Ni content — 20–40 %) and nature of the stabilizing additive (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sc_2O_3 — CeO_2). Introduction of promoters (Pt, Pd) in structure of composite Ni/ScCeSZ causes increase in its activity and sulphur resistance.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського
НАН України, Київ
Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича
НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. NATO ARW “Fuel Cell Technologies: State and Perspectives”, June 06–10 2004, Kyiv.
2. Williams M.C., Strakey J.P., Surdaval W.A. et al. // Solid State Ionics. -2006. -**177**. -P. 2039—2044.
3. Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J. et al. // Nature mater. -2004. -3. -P. 17—27.
4. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // J. Power Sources. -2007. -**163**. -P. 943—951.
5. Shashkova T.K., Kantserova M.R., Chedryk V.I. et al. // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 371—376.
6. Канцерова М.Р., Шапкова Т.К., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2006. -**42**, № 3. -С. 184—188.
7. Ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. // Рос. хим. журн. -2000. -**44**, № 1. -С. 34—42.
8. Boder M., Dittmeyer R. // J. Power Sourc. -2006. -**155**. -P. 13—22.
9. Wincewicz K.C., Cooper J.S. // Ibid. -2005. -**140**. -P. 280—296.
10. Haering C., Roosen A., Schichl H. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 261—268.
11. Haering C., Roosen A., Schichl H. // Ibid. -2005. -**176**. -P. 253—259.
12. Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. et al. // Ibid. -2005. -**176**. -P. 33—39.
13. Escandon L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V. // J. Hazardous Materials. -2008. -**153**. -P. 742—750.
14. Орлик С.Н., Шапкова Т.К. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 3. -С. 170—174.
15. Мельников Е.Я. Справочник азотчика: в 2 т. -М.: Химия, 1967.
16. Астрелін Ш.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин. -Київ: Виш. шк., 1992.
17. Eguchi K., Tanaka K., Matsui T., Kikuchi R. // Catal. Today. -2009. -**146**. -P. 154—159.

Надійшла 29.11.2011

УДК 54-126:678.664:678.01:678.686

Л.Н.Ященко, Т.Т.Тодосийчук, В.Н.Терещенко, Г.Я.Менжерес

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ -ГРУППИРОВКАМИ

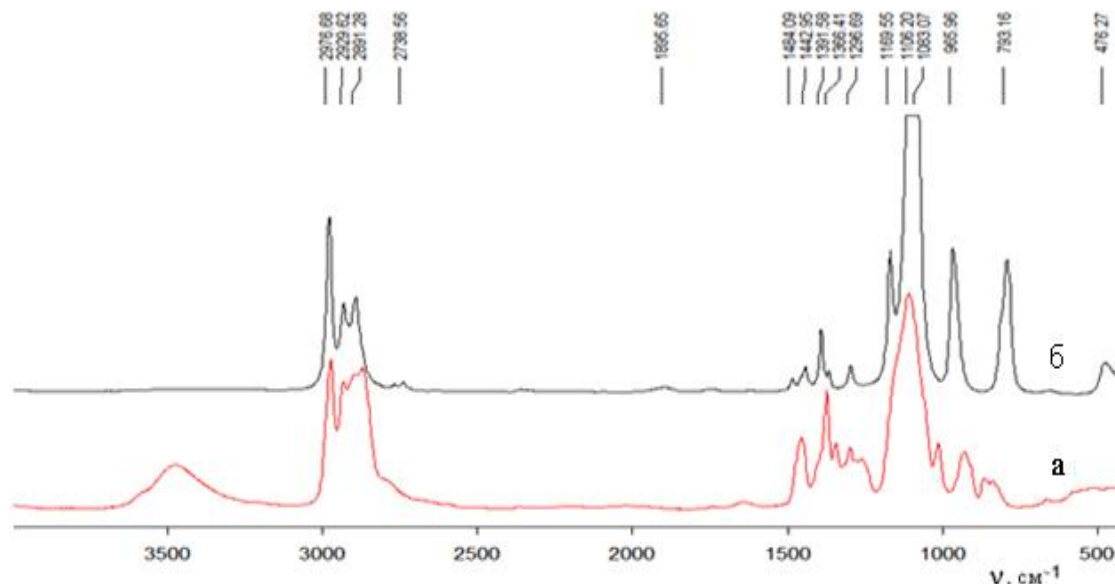
Методом ИК-спектроскопии и пиролитической масс-спектрометрии изучены особенности формирования наноструктурированных полиоксипропиленгликолей (нПОПГ) золь–гель методом. Показано, что в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана образуются как полисилоксановые структуры в полиэфирной матрице, так и кремнийсодержащий полиэфир. На основе нПОПГ синтезированы наноструктурированные эпоксиуретановые олигомеры (нЭУО). Методом жидкостной хроматографии исследованы молекулярно-массовые характеристики исходного и наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров и их изменение в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы особое внимание исследователей и практиков привлекают органо-неорганические полимеры, объединяющие свойства двух материалов — неорганической сетки оксида металла и органического полимера. Для получения органо-неорганических полимеров наиболее широко применяется золь–гель метод [1—3]. Золь–гель процессы, заключающиеся в последовательном проведении реакций гидролиза и конденсации алкоксидов металлов, широко используются для получения многих так называемых сеткообразующих оксидов кремния. Введение образующейся пространственно-сшитой неорганической сетки с металл-кислородными связями в органические полимерные матрицы приводит к созданию наноматериалов с ценным комплексом свойств [4—7]. Золь–гель метод относится к достаточно экономичным и легкополучным в экологическом отношении методам, прост в реализации, базируется на доступном и разнообразном сырье. Технологические операции, необходимые для проведения синтеза, достаточно просты [8, 9]. В то же время физико-химические процессы, протекающие в золь–гель системах, представляются крайне сложными и изучение их особенностей весьма актуально, так как позволяет определить пути регулирования свойств нанокомпозитов на их основе.

В этом плане исследование эпоксиуретановых систем, широко используемых при разработке функциональных композиционных мате-

риалов, представляет значительный интерес. В настоящей работе рассматриваются особенности формирования эпоксиуретановых систем, модифицированных тетраэтоксисиланом, что дает представление о механизме образования наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО). Одним из первых этапов является синтез наноструктурированных полиоксипропиленгликолей как исходных продуктов получения нЭУО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования в данной работе были наноструктурированные полиоксипропиленгликоли (нПОПГ), включающие поликомплекс макромолекул с ультрамалыми неорганическими частицами, а также наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на их основе. Для получения нПОПГ проводили реакцию гидролиз–конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС, $\rho = 0.933 \text{ г/см}^3$) в полиоксипропиленгликоле (ПОПГ) молекулярной массой 1000 при соотношении ТЭОС : $\text{H}_2\text{O} = 1:4$, температуре 25°C и постоянном перемешивании в течение 24 ч. В качестве катализатора гидролиза использовали соляную кислоту ($\text{pH} \sim 1.5\text{—}2.0$). После окончания реакции ПОПГ со сформированным золем вакуумировали для удаления побочных продуктов. Содержание ТЭОС составило 0.01—20.0 % мас. (0.005—10.0 % мас. в пересчете на SiO_2). Эпоксиуретановые олигомеры были получены взаимодействием синтезированного нанонаполненно-

Рис. 1. ИК-спектры исходных компонентов: *a* — ПОПГ; *б* — ТЭОС.

го ПОПГ и толуиленидиизоцианата с дальнейшим добавлением эпоксидной смолы ЭД-20.

Для исследования процессов, протекающих при формировании в ПОПГ золя, методом ИК-спектроскопии были проанализированы системы ПОПГ : ТЭОС = 1:4 и ПОПГ : ТЭОС = 4:1, а также исходные компоненты и определено их взаимное влияние. Исследования проводили на Фурье-спектрометре (фирмы Bruker, Германия) [10].

Структурные изменения в наполненных ПОПГ изучены методом пиролизической масс-спектрометрии (ПМС): исследовали исходный и наполненные ПОПГ (отвакуумированные). Изучение состава летучих продуктов проводили с использованием пиролизной ячейки [11], подключенной к анализатору масс-спектрометра MX-1321, обеспечивающему определение компонентов газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1—4000. Образцы нагревали до 400 °С при программированной скорости нагрева $(6 \pm 0.1) ^\circ\text{C}/\text{с}$. Интенсивность выделения летучих продуктов выражали в условных единицах.

Исследование молекулярно-массовых характеристик олигомеров проводили на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont США. Данные по изменению ММР для исследованных образцов представлены двумя видами рисунков [12]. На одном — кривые ММР, на другом — разности между со-

держанием данной фракции в наноструктурированном и в исходном образцах. При этом на приведенных зависимостях $\Delta P, \% - \lg M_w$ положительные значения ММР — процентное содержание фракций в исходном олигомере, отрицательные — процентное содержание фракций в наноструктурированном олигомере.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ИК-спектры исходных компонентов — ПОПГ (*a*) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) (*б*).

Как видно из рис. 1, *a*, в высокочастотном диапазоне спектра ПОПГ наблюдается широкая полоса валентных колебаний ν связанных ОН-групп с максимумом при 3480 см^{-1} . Полосы

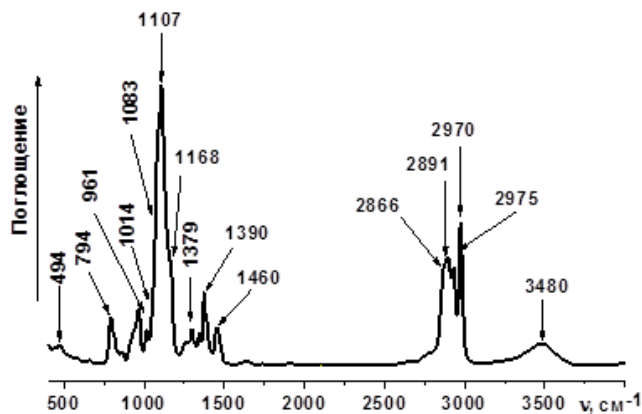


Рис. 2. ИК-спектры исходной смеси ПОПГ : ТЭОС = 1:4.

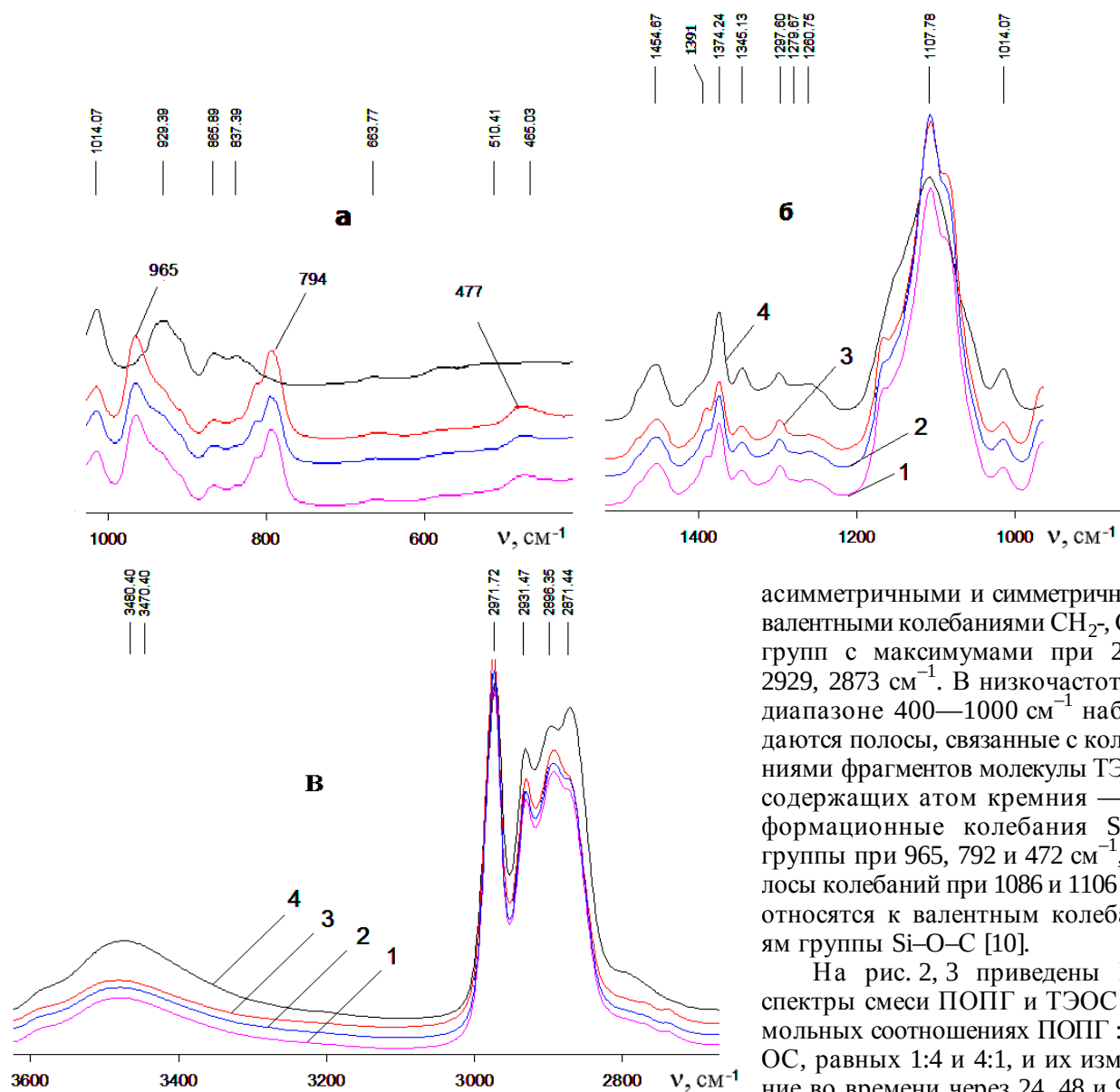


Рис. 3. ИК-спектры изменения смеси ПОП : ТЭОС = 1:4 во времени: 1 — 0, 2 — 24, 3 — 48, 4 — 96 ч.

поглощения при 2974, 2930 и 2893 см^{-1} отнесены к валентным асимметричным и симметричным колебаниям CH_2 -, CH_3 -групп. В диапазоне спектра 1400 — 1460 см^{-1} регистрируются деформационные колебания этих же групп, в диапазоне 750—1170 см^{-1} — полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ - и $\nu(\text{C}-\text{C})$ -связей.

Спектр ТЭОС (рис. 1, б) характеризуется

асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 -, CH_3 -групп с максимумами при 2971, 2929, 2873 см^{-1} . В низкочастотном диапазоне 400—1000 см^{-1} наблюдаются полосы, связанные с колебаниями фрагментов молекулы ТЭОС, содержащих атом кремния — деформационные колебания $\text{Si}-\text{O}$ -группы при 965, 792 и 472 см^{-1} , полосы колебаний при 1086 и 1106 см^{-1} относятся к валентным колебаниям группы $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ [10].

На рис. 2, 3 приведены ИК-спектры смеси ПОПГ и ТЭОС при мольных соотношениях ПОПГ : ТЭОС, равных 1:4 и 4:1, и их изменение во времени через 24, 48 и 96 ч. Необходимо отметить, что ИК-спектр исходной смеси (ПОПГ : ТЭОС = 1:4), зарегистрированный сразу после перемешивания, представляет собой суперпозицию двух спектров ПОПГ и ТЭОС.

Из рис. 2 видно, что полосы поглощения ИК-спектра ПОПГ практически полностью перекрывают полосы спектра ТЭОС. Поэтому о характере взаимодействия ПОПГ и ТЭОС мы судили, анализируя изменения интенсивности полос поглощения в ИК-спектре ПОПГ. Полосы поглощения, относящиеся к ИК-спектру ТЭОС,

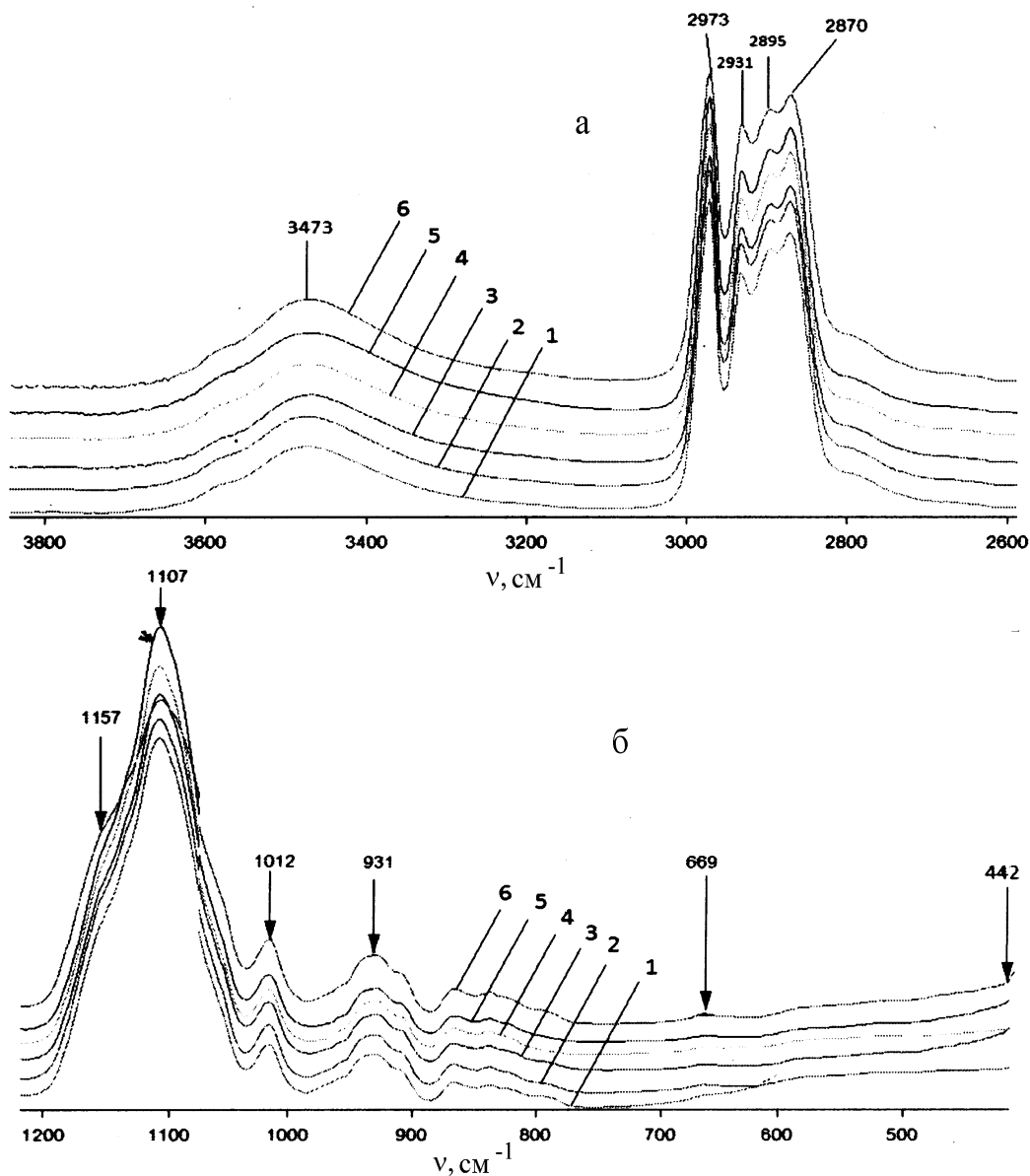


Рис. 4. Изменения ИК-спектров смеси ПОГГ : ТЭОС (4:1):
1 — 0; 2 — 2; 3 — 6; 4 — 11; 5 — 24; 6 — 96 ч.

проявляются только в трех областях спектра смеси: в низкочастотном диапазоне спектра ($400\text{--}700\text{ см}^{-1}$) при 494 , 794 и 961 см^{-1} , которые относятся к различным положениям и заместителям при Si-O-группе, в диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ видны полосы незначительной интенсивности с максимумами при 1168 , 1083 и 1107 см^{-1} , отнесенные к колебаниям Si-O- и C-O-групп ПОГГ и ТЭОС. Рядом с полосой поглощения 1374 см^{-1} , отнесенной к деформационным колебаниям CH_2 ,

CH_3 -групп ПОГГ, появляется полоса незначительной интенсивности с максимумом при 1390 см^{-1} , связанная с деформационными колебаниями CH_3 -групп в ТЭОС.

Следует также обратить внимание на уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний OH-групп при 3480 см^{-1} в ИК-спектре смеси, а также незначительное перераспределение интенсивности полос в диапазоне валентных колебаний CH_2 , CH_3 -групп ($2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$),

что связано с присутствием в смеси ТЭОС.

Значительные изменения в интенсивностях полос поглощения в спектре смеси наблюдали после ее выдерживания в течение 24, 48 и 96 ч. Для большей детализации в перераспределении интенсивности полос на рис. 3 выделены фрагменты спектров реакционной смеси в двух диапазонах длин волн.

В процессе выдерживания смеси интенсивность полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп увеличивается (рис. 3 в), при этом максимум смещается к 3470 см^{-1} , что, по-видимому, связано как с образованием Si–ОН-групп и этанола, так и с усилением водородного взаимодействия в системе. Наблюдается также рост интенсивности полос поглощения при 2931 и 2896 см^{-1} и их смещение относительно спектра исходной смеси, что связано с валентными колебаниями CH_2 -, CH_3 -групп ТЭОС. При этом увеличивается интенсивность полосы при 2871 см^{-1} (ν (CH_2 -, CH_3 -групп) в ИК-спектре ПОПГ).

В процессе выдерживания смеси исчезает полоса деформационных колебаний CH_2 -, CH_3 -и валентных колебаний СН-групп ТЭОС при 1391 и 965 см^{-1} соответственно, что подтверждает процесс гидролиза, изменяется полоса валентных колебаний Si–ОН-групп ТЭОС при 1168 см^{-1} , расширяется контур ИК-полосы при 1107 см^{-1} , что связано с образованием Si–О–Si-группировок (рис. 3 а, б).

Анализируя изменения в ИК-спектрах реакционной смеси ПОПГ+ТЭОС, приходим к выводу, что между этоксигруппами ТЭОС и гидроксильными группами ПОПГ наблюдается взаимодействие, которое приводит к образованию химических связей между органической и неорганической составляющими.

Иной характер изменения спектральных характеристик смеси ПОПГ и ТЭОС мы наблюдаем при мольном соотношении ПОПГ : ТЭОС, равном 4:1, в различные промежутки времени. Спектры смеси представлены на рис. 4. Как видно, ИК-спектр исходной смеси, зарегистрированный сразу после перемешивания, как и в случае ПОПГ : ТЭОС = 1:4, представляет собой суперпозицию двух спектров ПОПГ и ТЭОС. На протяжении 96 ч выдерживания смеси характер ИК-спектров практически не изменился, что свидетельствует о том, что при введении малого количества ТЭОС реакция между этоксигруппами

ТЭОС и гидроксильными группами ПОПГ проходит значительно медленнее.

С учетом таких особенностей взаимодействия ПОПГ и ТЭОС для гидролиза ТЭОС использовали воду и соляную кислоту в качестве катализатора гидролиза ($\text{pH} \sim 1.5\text{—}2.0$) при соотношении ТЭОС: H_2O =1:4. ПОПГ со сформированным золем вакуумировали для удаления побочных продуктов реакции. На рис. 5 приведены фрагменты ИК-спектров нПОПГ. Как видно из рисунка, при введении 0.01—20.0 % ТЭОС с увеличением содержания наполнителя полоса поглощения с максимумом при 3473 см^{-1} смещается до 3467 см^{-1} (кривая 5), что может быть свидетельством увеличения энергии водородных связей в системе. В низкочастотном диапазоне ($400\text{—}1200\text{ см}^{-1}$) (рис. 5, б) значительно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1107 см^{-1} , что подтверждает образование Si–О–Si-группировок, и появляется полоса при 442 см^{-1} , отвечающая за деформационные колебания Si–О-группы.

Для характеристики реакции гидролиз—конденсация были проанализированы изменения относительной интенсивности характеристических полос ($\nu(\text{OH})$) в исходном и нПОПГ. В качестве полосы внутреннего стандарта была использована полоса в ИК-спектре с максимумом при 2873 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям ($\nu_s(\text{CH}_3)$ и $\nu_s(\text{CH}_2)$). При введении 0.01—5.0 % ТЭОС относительная интенсивность полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ увеличивается на 25.0—40.0 %, что свидетельствует о более полном прохождении реакции гидролиз—конденсация. При увеличении количества ТЭОС (10.0—20.0 %) относительная интенсивность полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ уменьшается и заметно изменяется контур данной полосы, что свидетельствует о возможном прохождении реакции переэтерификации с образованием кремнийсодержащего полиэфира.

Логично предположить, что введение Si–О–Si в молекулу ПОПГ должно приводить к изменению его термических характеристик, как результат структурной перестройки.

Анализ температурной зависимости общего ионного тока выделения летучих продуктов деструкции исходного ПОПГ методом пиролитической масс-спектрометрии показывает, что его полное термическое разложение происходит

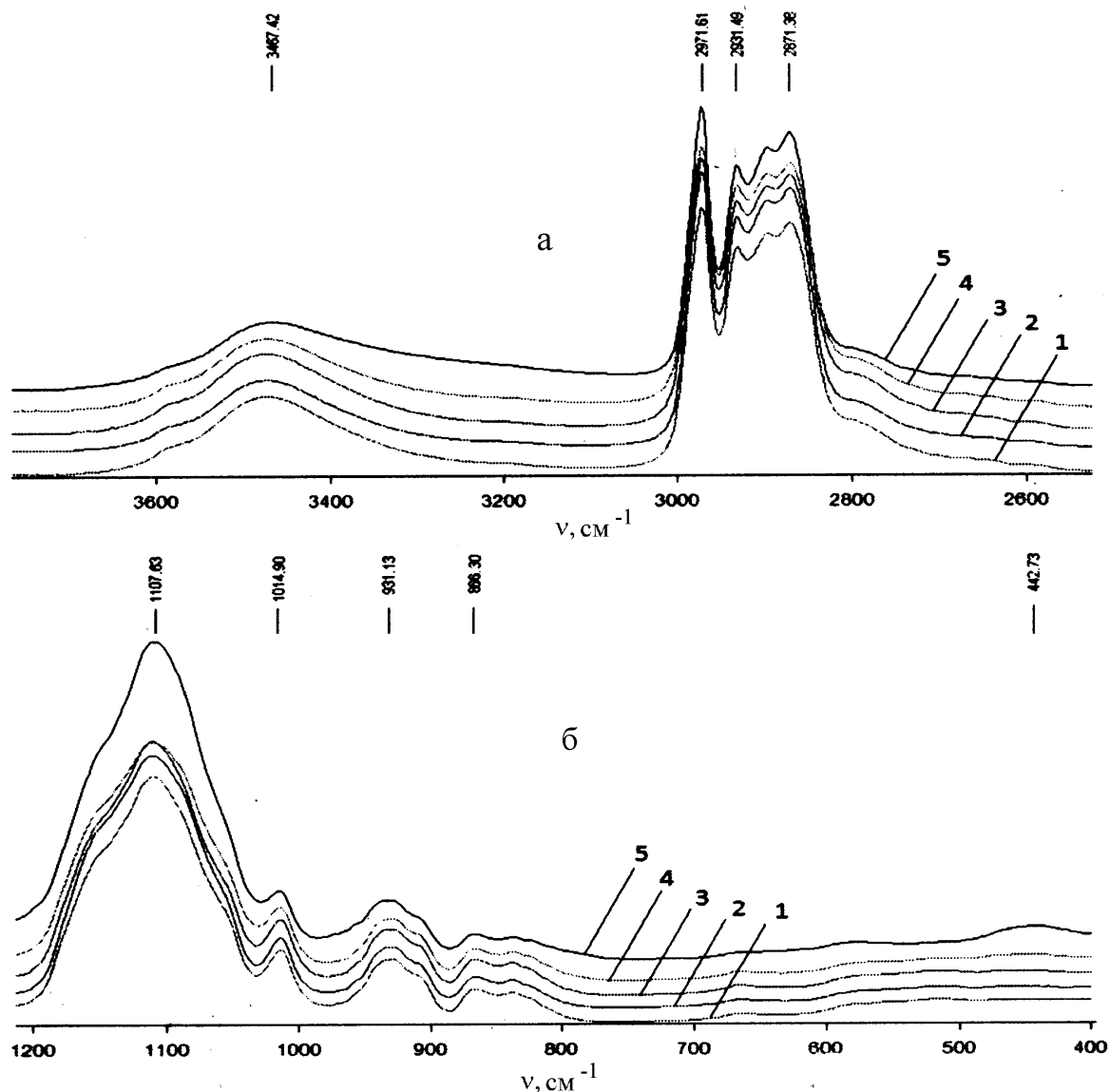


Рис. 5. Влияние количества тетраэтоксисилана на ИК-спектры нПОПГ:
1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 1.0; 4 — 5.0; 5 — 20.0 % мас. ТЭОС.

в одну стадию при температуре 250 °С (рис. 6, кривая 1). Термическое разложение наполненных ПОПГ (рис. 6, кривая 2–4) происходит также в одну стадию, но со смещением на 50–100 °С в область более высоких температур и значительно более высокой (в 2.5–8 раз) величиной общего ионного тока. Расширяется и температурный интервал разложения наполненных ПОПГ: если для исходного ПОПГ область пика лежит в пределах 240–275 °С, то интервал разложения наполненных ПОПГ значительно

увеличивается. При этом навеска образца ПОПГ и содержание ПОПГ в наполненном образце, взятом для испытаний, эквивалентны.

Сравнение результатов, приведенных в табл. 1, показывает значительное увеличение (в 2–3 раза) числа ионных фрагментов, которые регистрируются в масс-спектре наполненных ПОПГ, по сравнению с масс-спектром ненаполненного, что свидетельствует об изменениях в структуре наполненных ПОПГ и согласуется с данными ИК-спектроскопии: появление в масс-спектрах фраг-

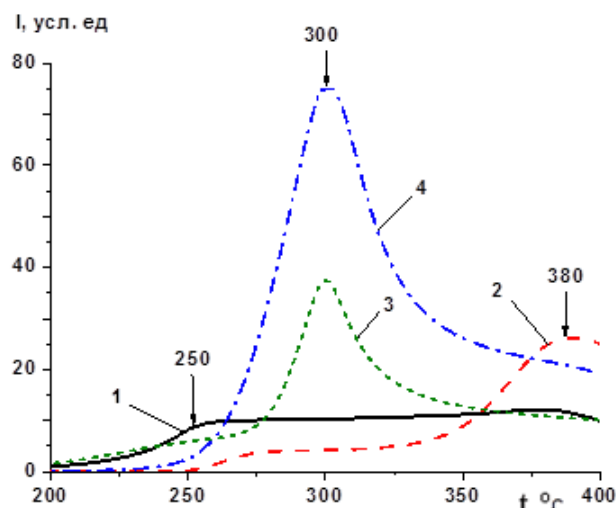


Рис. 6. Масс-спектры ПОПГ при разном содержании ТЭОС: 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 5; 4 — 10 % мас. ТЭОС.

ментов $-\text{SiO}$, $-\text{SiOH}$, $-\text{SiOCH}$ — подтверждает образование полисилоксановых частиц в полиэфирной матрице и кремнийсодержащего полиэфира.

На основе полученных нПОПГ были синтезированы нЭУО и проанализированы методом жидкостной хроматографии: определены молекулярные характеристики исходного и нЭУО.

На рис. 7, а представлены кривые ММР для исходного и нЭУО в зависимости от содержа-

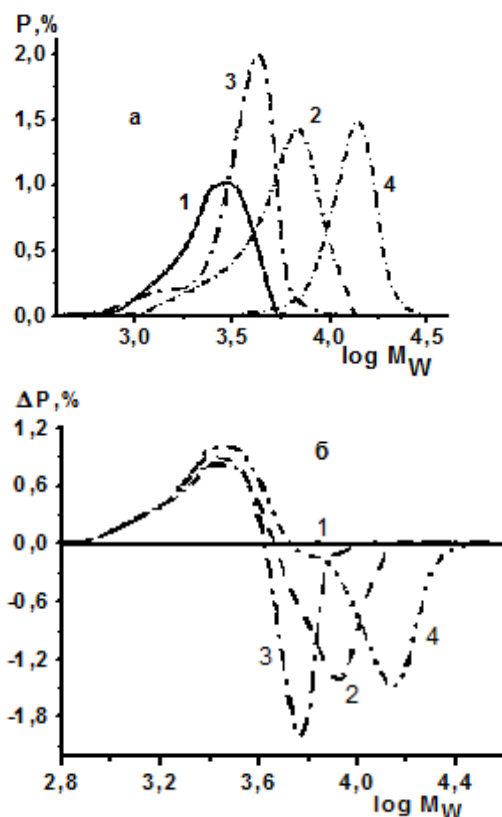


Рис. 7. Кривые ММР (а) и ΔP (б) для исходного и нЭУО: 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 0.05; 4 — 2.0 % мас. ПСЧ.

Т а б л и ц а 1

Вероятные структуры ионных фрагментов и интенсивность их выделения (I , усл. ед.) в масс-спектрах продуктов деструкции исходного и нПОПГ

m/z	Ионный фрагмент	ПОПГ _{исх}	ПОПГ+0.01 % мас. ТЭОС	ПОПГ+5.0 % мас. ТЭОС	ПОПГ+10.0 % мас. ТЭОС
		250 °C	380 °C	300 °C	300 °C
17	ОН	57	87	45	—
18	H ₂ O	1000	702	319	171
27	C ₂ H ₃	—	398	156	161
28	CO, C ₂ H ₄	211	499	70	95
41	C ₃ H ₅	402	678	404	321
43	C ₂ H ₃ O	305	941	1000	1000
44	SiO	—	83	150	177
45	SiOH	—	205	470	427
57	SiOCH	—	161	172	347
58	C ₃ H ₆ O	298	658	234	267
59	C ₃ H ₆ OH	798	1000	718	704

ния полисилоксановых частиц (ПСЧ), на рис. 7, б — зависимости ΔP , % — $\lg M_w$, позволяющие оценить изменение молекулярно-массовых характеристик ЭУО при его модификации. Как видно из рис. 7, а, основная молекулярная фракция для исходного олигомера проявляется на кривой ММР в виде одного широкого пика. При содержании 0.001 % мас. ПСЧ происходит существенное смещение максимума в область более высоких молекулярных масс, что является следствием дополнительного вклада полисилоксановой составляющей, образованной полисилоксановыми частицами. При увеличении содержания ПСЧ вид кривой ММР изменяется: от практически бимодальной ММР для ЭУО с 0.001 % мас. ПСЧ до высокого узкого пика для 2.0 % мас. Такое изменение

может быть обусловлено более полным превращением этоксигрупп ТЭОС с содержанием ПСЧ 0.001 % мас. и возможным протеканием реакции переэтерификации на стадии получения нПОПГ, что в дальнейшем позволило получить нЭУО с 2.0 % мас. ПСЧ с узким молекулярным распределением. Из рис. 7, б видна значительная разница между исходным и наноструктурированным ЭУО. Данные табл. 2 подтверждают это предположение.

Т а б л и ц а 2

Молекулярно-массовые характеристики нЭУО

ММХ	w(SiO ₂), % мас.						
	0	0.001	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0
M_w	2600	6000	5200	6200	6500	7900	13000
M_n	1900	5200	4400	5800	5300	7000	12000
M_w/M_n	1.37	1.15	1.18	1.06	1.23	1.13	1.08

При содержании 0.001—0.5 % мас. ПСЧ увеличивается средневесовая молекулярная масса нЭУО по сравнению со средневесовой молекулярной массой исходного олигомера. Дальнейшее увеличение содержания ПСЧ до 2.0 % мас. приводит к значительному повышению молекулярной массы и уменьшению полидисперсности.

ВЫВОДЫ. Таким образом, при исследовании химических превращений в процессе синтеза наноструктурированных ПОПГ золь-гель методом установлено, что в зависимости от количества введенного тетраэтоксисилана происходит образование не только полисилоксановых структур в органической матрице, но и кремнийсодержащего полиэфира, что существенным образом влияет на структуру, молекулярные характеристики и свойства нЭУО на основе синтезированных нПОПГ.

РЕЗЮМЕ. Методом ІЧ-спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії вивчено особливості формування наноструктурованих ПОПГ (нПОПГ), одер-

жаних золь-гель методом. Показано, що в залежності від кількості введенного прекурсору (тетраетоксисилану) утворюються як полісилоксанові структури в поліефірній матриці, так і кремнійвмісний поліефір. На основі нПОПГ синтезовано наноструктуровані епоксиританові олігомери (нЕУО). Методом рідинної хроматографії досліджено молекулярно-масові характеристики вихідного та наноструктурованих епоксиританових олігомерів та їх зміна в залежності від кількості введенного тетраетоксисилану.

SUMMARY. Characteristics of the formation of nanostructured polyoxypropyleneglycol (nPOPG), obtained by sol-gel method, was investigated by IR-spectroscopy and pyrolysis mass-spectrometry. It was shown, that depending of amount of introduced precursor (tetraethoxysilane) formed silica-contained polyester and syloxane fragments in polyester matrix. Nanostructured epoxyurethane oligomers was synthesized on the base of nPOPG. Molecular characteristics of base and nanostructured epoxyurethane oligomers and their changes in depends of precursor content was investigated by liquid chromatography.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М: Химия, 2000.
2. Ласковенко Н.М., Терещенко Т.А. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 119—123.
3. Шилова О.А., Шилов В.В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2003. -1, вып. 1. -С. 9—85.
4. Srebnik S., Lev O. // J. Sol-Gel Science and Technology. -2003. -26, № 1—3.
5. Starosvetsky J.O., Starosvetsky E., Armon R. // Ceram. Int. -2008. -34. -P. 1443—1448.
6. Armon R., Starosvetsky J.O., Saadi I. // J. Sol-Gel Science and Technology. -2000. -19. -P. 289—292.
7. Avnir D., Coradin Th., Lev O., Livage J. // J. Mater. Chem. -2006. -16. -P. 1013—1030.
8. Seungcheol Yang, Jeong Hwan Kim, Jung Ho Jin, Byeong-Soo Bae // J. Polymer Science: Pt B: Polymer Physics. -2009. -47, № 8. -P. 756—763.
9. Jui-Ming Yeh, Chia-Tseng Yao, Chi-Fa Hsieh // Europ. Polymer J. -2008. -44, № 9. -P. 2777—2783.
10. Сигуа С., Хана Д. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
11. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницкий В.И. и др. // Полімер. журн. -2005. -27, № 3. -С. 161—166.
12. Дударенко Г.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.

М.М.Братичак, Б.Б.Башта, В.А.Дончак, О.Т.Астахова

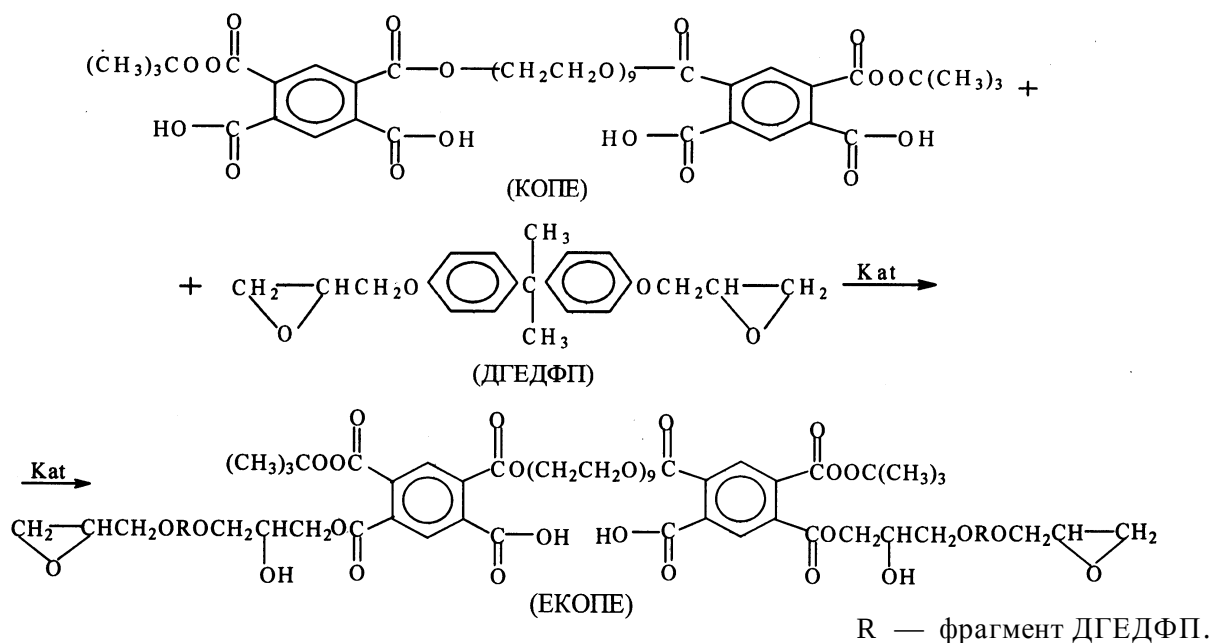
КАРБОКСИЛВІСНИЙ ПЕРОКСИДНИЙ ОЛІГОМЕР З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

Розроблено методику синтезу та отримано на основі олігомеру, що містить фрагменти піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-11 та гідропероксиду трет-бутилу (КОПЕ), сполуку, яка має у своїй структурі карбоксильні, епоксидні, гідроксильні та перестерні групи (ЕКОПЕ). Вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури та часу на швидкість протікання реакції між КОПЕ та дигліциділовим етером діоксифенілолпропану (ДГЕДФП). Розраховано ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ з ДГЕДФП та визначено енергію активації такої реакції. Структуру ЕКОПЕ підтверджено хімічними та спектроскопічними методами дослідження. Вивчено можливість використання ЕКОПЕ як активного додатку до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислових діанової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3.

ВСТУП. Формування виробів на основі олігомерів проводять за литвеною технологією [1]. Для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей виробів потрібно, щоб усі компоненти такої олігомерної суміші були хімічно зв'язані між собою у єдину просторовозшисту сітку [2]. Це можна досягнути за умови, що олігомери, які використовуються для отримання відповідного виробу, містять функційні групи, здатні реагувати між собою або з молекулами затвердника [3]. Водночас фізико-механічні, хімічні, електричні та інші властивості полімерного виробу залежать від природи використаного олігомерного продукту [3, 4]. Матеріали із бажани-

ми властивостями можна отримати внаслідок суміщення різних за природою олігомерів [5, 6]. На здатність утворювати просторовозшиті структури в олігомерній суміші значний вплив має природа функційних груп. Присутність у молекулі сполуки різних за природою функційних груп дає можливість регулювати процеси формування структур просторовозшитої будови та суміщати різні за природою полімерні сполуки [4].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі вивчена можливість одержання олігомеру, який одночасно містив би у своїй структурі карбоксильні, епоксидні, гідроксильні та перестерні групи (ЕКОПЕ), за рівнянням:



Для синтезу ЕКОПЕ як вихідні речовини використовували олігомер на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколю ПЕГ-11, модифікований гідропероксидом трет-бутилу (КОПЕ) та дигліциділовий етер діоксифенілолпропану (ДГЕДФП). КОПЕ характеризувався молекулярною масою (M_n) 902 г/моль, вмістом карбоксильних груп 20.3 % та активним киснем ($[O]_{\text{акт}}$) 2.3 %. Для ДГЕДФП знайдено: епоксидне число (є.ч.) 24.0 %, $M_n = 340$ г/моль. Як каталізатор вищеподаної реакції вивчали: 18-краун-6, $ZnCl_2$, 1,4-діазобіциклооктан (DABCO), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ) та каталітичну суміш, що складалася із 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль відповідно. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт — розчинник, що при нагріванні розчиняв як вихідні сполуки, так і продукт реакції.

З метою розроблення методики синтезу ЕКОПЕ вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури та часу на швидкість протікання реакції між КОПЕ та ДГЕДФП.

Взаємодію КОПЕ з ДГЕДФП вивчали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. У колбі розчиняли КОПЕ і ДГЕДФП в ізопропіловому спирті, нагрівали (з точністю 0.1 К) до певної температури і додавали каталізатор. Через певні проміжки часу відбирали проби по 0.5 мл і визначали концентрацію епоксидних і карбоксильних груп за формулами:

$$[C]_{\text{еп.груп}} = \frac{V_x - (V_p - V_{\text{КОН}}) \cdot K \cdot 0.1}{a} \text{ (моль/л)},$$

$$[C]_{\text{карб.груп}} = \frac{V_{\text{КОН}} \cdot 0.1 \cdot K}{a} \text{ (моль/л)},$$

де V_x , V_p — об'єм 0.1 N розчину КОН, що витрачається на титрування відповідно холостої та робочої проби, мл; $V_{\text{КОН}}$ — об'єм 0.1 N розчину КОН, що витрачається на титрування епоксидних або карбоксильних груп у реакційному середовищі, мл; K — поправочний коефіцієнт для 0.1 N розчину КОН; a — відібрана проба, яка складала 0,5 мл.

Деякі з отриманих результатів подані на рис. 1—4 і в табл. 1.

Дослідженнями встановлено, що за умов реакції (температура 323—333 К) взаємодія між ДГЕДФП і КОПЕ з утворенням ЕКОПЕ в присутності як каталізатора DABCO, 18-краун-6 і

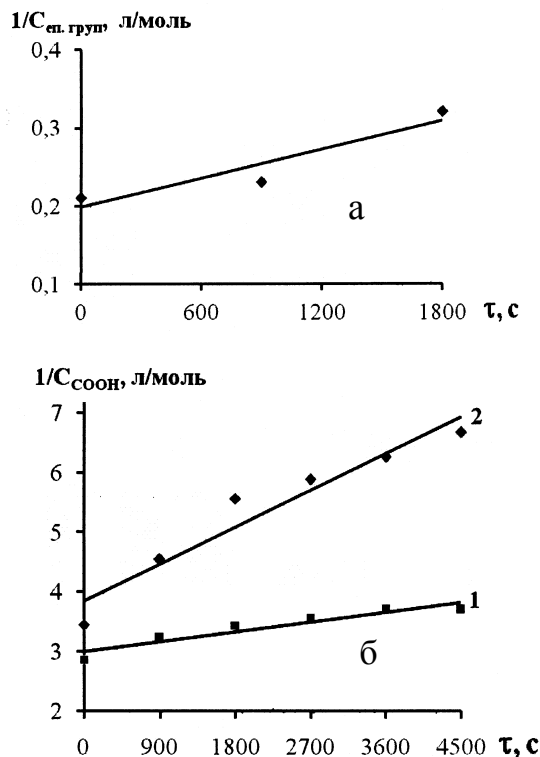


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції ДГЕДФП з КОПЕ за 323 К у середовищі ізопропанолу в присутності каталітичної системи 18-Краун-6+ $ZnCl_2$ (а), БТЕАХ (1) і 18-Краун-6+ $ZnCl_2$ (2) у співвідношенні 1:3 (моль). Кількість 18-Краун-6 (а) та БТЕАХ і 18-Краун-6 (б) становить 20 % мол. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП. Тут і на рис. 2 ДГЕДФП:КОПЕ = 2:1 (моль).

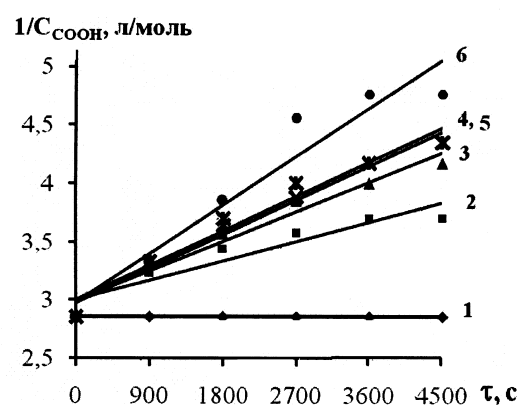


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції ДГЕДФП з КОПЕ за 323 К у середовищі ізопропанолу в присутності 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) і 40 (6) % мол. БТЕАХ у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП.

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії КОПЕ з ДГЕДФП при різних їх співвідношеннях (моль)

Співвідношення	Каталізатор	T, К	$K_{\text{ef}} \cdot 10^4$, л/моль·с
1:2	DABCO (5)	323	Реакція не протікає
1:2	DABCO (20)	323	Зшивка, висадження продукту
1:2	18-Краун-6 (20)	323	Реакція не протікає
1:2	ZnCl ₂ (20)	323	„
1:2	18-Краун-6+ZnCl ₂ (10)	323	„
1:2	18-Краун-6+ZnCl ₂ (20)	323	7.7 ± 0.39
1:2	БТЕАХ (10)	323	Реакція не протікає
1:2	БТЕАХ (20)	323	2.1 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (25)	323	2.9 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (30)	323	3.3 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (35)	323	3.8 ± 0.30
1:2	БТЕАХ (40)	323	4.4 ± 0.30
1:1	БТЕАХ (30)	323	1.3 ± 0.29
1:4	БТЕАХ (30)	323	5.3 ± 0.29
1:6	БТЕАХ (30)	323	6.7 ± 0.29
1:2	БТЕАХ (30)	313	2.8 ± 0.29
1:2	БТЕАХ (30)	333	5.3 ± 0.29

П р и м і т к и. В дужках — кількість каталізатора (% мол.) на 1 г-екв. епоксидної смоли; 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го, ZnCl₂ — 20 %-го водного розчину.

ZnCl₂ не спостерігається (табл. 1). Підвищення температури реакції у цьому випадку є неможливим внаслідок присутності у молекулах КОПЕ нестабільних перестерних груп. Використання як каталізатора такої реакції БТЕАХ та каталітичної системи, що складалася із 18-краун-6+ ZnCl₂ у співвідношенні 1:3 моль дає можливість за температур 323—333 К спостерігати протікання реакції між ДГЕДФП і КОПЕ за умови, що кількість каталізатора буде становити не менше 20 % мол. на г-екв. епоксидної групи (табл. 1).

З рис. 1, а знаходимо, що ефективна константа швидкості реакції ДГЕДФП з КОПЕ, розрахована виходячи із зміни концентрації епоксидних груп, становить $(7.0 \pm 0.29) \cdot 10^{-4}$ л/моль·с і практично співпадає із значенням такої константи, розрахованої за зміною концентрації карбоксильних груп (рис. 1, б, табл. 1). Тому надалі, враховуючи простоту визначення концентрації карбоксильних груп у порівнянні з епок-

сидними, вплив природи каталізатора, його кількості, температури і часу реакції вивчали за зміною концентрації карбоксильних груп.

Аналізуючи рис. 1, б та дані, представлені в табл. 1, знаходимо, що швидкість реакції між ДГЕДФП і КОПЕ при використанні як каталізатора системи, що складається з 18-краун-6 + ZnCl₂ у порівнянні з БТЕАХ, приблизно у 4 рази є більшою. Але, з урахуванням доступності каталізатора і його вартості, надалі протікання такої реакції вивчали у присутності БТЕАХ.

Вплив кількості БТЕАХ на швидкість такої реакції ілюструє рис. 2. З рис. 2 і табл. 1 знаходимо, що при використанні 10 % мольн. БТЕАХ на 1 г-екв. епоксидної групи ДГЕДФП за 323 К реакція між КОПЕ і ДГЕДФП не протікає. Зростання кількості такого каталізатора до 20 % мол. і більше сприяє протіканню такої реакції. Причому з даних, наведених у табл. 1, зроблено висновок, що 30 % мол. БТЕАХ є достатніми для проходження такої реакції.

Інтерпретація результатів, поданих у табл. 1, в Арреніусівських координатах (рис. 3), дала можливість визначити ефективну енергію активації реакції між КОПЕ

і ДГЕДФП, яка становить 26.4 ± 0.74 кДж/моль. Результати із вивчення впливу часу реак-

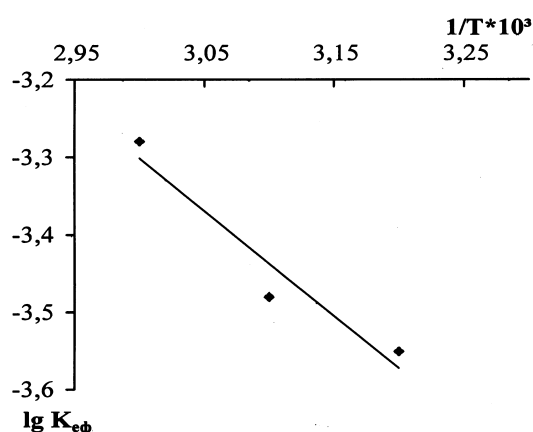


Рис. 3. Залежність $\lg K_{\text{ef}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії ДГЕДФП з КОПЕ в середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ.

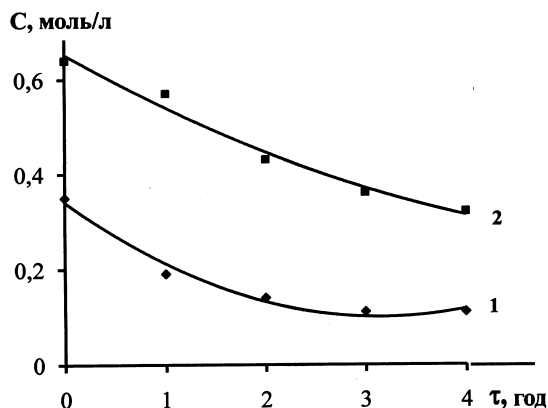


Рис. 4. Вплив часу реакції за температури 323 К на зміну концентрацій карбоксильних (1) і епоксидних груп (2) при взаємодії ДГЕДФП з КОПЕ у середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ. Співвідношення ДГЕДФП:КОПЕ = 4:1 (моль).

ції на зміну концентрацій функційних груп у реакційному середовищі наведені на рис. 4. З рисунку знаходимо, що зменшення концентрації як карбоксильних, так і епоксидних груп наполовину відбувається за 3–4 год.

Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу ЕКОПЕ. Синтезували ЕКОПЕ у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотнім холодильником та крапельною лійкою. У реактор завантажували 60 г КОПЕ, розчиненого в 170 мл ізопропілового спирту, 18,4 г БТЕАХ і 12,4 мл H_2O . Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і до неї з крапельної лійки впродовж 3 год прибавляли розчин, що складався із 48 г ДГЕДФП у 170 мл ізопропілового спирту. Після додавання ДГЕДФП реакційну масу, за вищевказаної температури, витримували при перемішуванні ще протягом 1 год. Далі додавали 300 мл бензолу, відмивали каталізатор та вакуумували за 323 К до постійної маси. Отримали 90 г в'язкого продукту (ЕКОПЕ) світло-жовтого кольору.

Для ЕКОПЕ знайдено: M_n 1800 г/моль, $[O]_{\text{акт}}$ 1,4 %, е.ч. 5,2 %, вміст карбоксильних груп 4,3 %. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями присутність в ЕКОПЕ епоксидних груп підтверджена валентними коливаннями при 912, карбоксильних — при 1700, пероксидних — при 880, вторинних гідроксильних груп — при 3376 і естерних — при 1732 cm^{-1} .

Можливість використання ЕКОПЕ як додатку до епокси-олігоестерних сумішей вивчена на прикладі сумішей, поданих у табл. 2. Для порівняння досліджували олігомерну суміш, яка замість ЕКОПЕ містить вихідний продукт КОПЕ (композиція II, табл. 2).

Структурування епокси-олігоестерних сумішей вивчали ступінчасто: на початку — за кімнатної температури протягом 24 год, а потім — при нагріванні до 363, 383, 403, 423 К впродовж 15, 30, 45, 60, 75 хв. Контроль за формуванням тривимірної структури проводили після визначення гель-фракції структурованих зразків та вимірювання твердості плівок з допомогою маятникового приладу М-3 за кімнатної температури.

Т а б л и ц я 2

Склад епокси-олігоестерної суміші

Компонент	Вміст компоненту, мас. ч.	
	I	II
Смола ЕД-20	68	68
ЕКОПЕ	23	—
КОПЕ	—	23
ТГМ-3	9	9
ПЕПА	12	12

П р и м і т к и. Смола ЕД-20 — промисловий продукт з M_n 430 г/моль та е.ч. 20,0 %; ТГМ-3 — олігоестеракрилат з M_n 280 г/моль; ПЕПА — поліетиленполіамін.

Дослідженнями встановлено, що при використанні композиції II, яка містить вихідний олігомер КОПЕ, неможливо формувати виріб, оскільки при додаванні до такої суміші затвердника ПЕПА спостерігається блискавична зшивка компонентів суміші.

Деякі з отриманих результатів структурування епокси-олігоестерної суміші, яка містить синтезований олігомер ЕКОПЕ, подані в табл. 3. З таблиці знаходимо, що при структуруванні за кімнатної температури вміст гель-фракції не перевищує 75,6 %. При цьому твердість плівок становить не більше 0,2 відн. од. Нагрівання зразків до температури 363 К і вище сприяє як збільшенню гель-фракції, так і підвищенню твердості утворених плівок (табл. 3). Якщо за кім-

Т а б л и ц я 3

Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції у зразках від температури та часу структурирування

T, К	Показ- ник *	Значення показника за час структурирування, хв					
		24 год **	15	30	45	60	75
363	T	0.20	0.46	0.55	0.60	0.63	0.63
	G	75.6	80.2	82.1	83.8	84.8	85.5
383	T	0.20	0.48	0.60	0.66	0.68	0.70
	G	75.6	82.8	84.9	86.4	87.1	87.5
403	T	0.20	0.63	0.74	0.78	0.81	0.82
	G	75.6	84.0	86.0	87.4	88.1	88.9
423	T	0.20	0.67	0.78	0.82	0.84	0.86
	G	75.6	85.0	87.8	89.7	91.5	91.8

* T — твердість плівок, відн. од.; G — вміст гель-фракції, %; ** за нормальних умов.

натної температури формування тривимірних плівок відбувається внаслідок взаємодії молекул смоли ЕД-20 і ЕКОПЕ, які містять епоксидні групи, з молекулою затвердника ПЕПА, то при нагріванні в утворенні зшитого полімеру приймають участь і інші функційні групи, що знаходяться в молекулах ЕКОПЕ і ЕД-20. За температур 363 і 383 К та за час 15 і 30 хв, як свідчать дані літератури [7], відбувається розклад нестабільних перестерних груп в молекулах ЕКОПЕ.

Розклад —C(=O)OO— груп приводить до утворення вільних радикалів, які викликають полімеризацію за подвійними зв'язками в молекулах ТГМ-3 [8]. Це дає можливість прищеплювати молекули ТГМ-3 до зшитої матриці на основі молекул ЕД-20 та ЕКОПЕ. Зростання температури (403 і 423 К) та часу структурирування приводить до збільшення кількості нерозчинних продуктів та підвищення твердості плівок внаслідок взаємодії між собою гідроксильних та карбоксильних груп, що містяться у зшитих молекулах ЕД-20 і ЕКОПЕ і каталізуються вторинними і третинними атомами азоту, утвореними при взаємодії молекул ПЕПА з епоксидними сполуками, що входять в олігомерну суміш.

Для підтвердження можливості взаємодії кар-

боксильних груп з іншими функційними групами, що знаходяться в епокси-олігомерній суміші, було проведено визначення таких груп у структурованих зразках. Для цього до наважки 0.5—0.6 г подрібненого та екстрагованого зразку додавали 25 мл 0.1 N розчину КОН у суміші ізопропанолу і діоксану у співвідношенні 1:1. Суміш без перемішування витримували за кімнатної температури впродовж двох діб, а потім відтитровували 0.05 N розчином хлорної кислоти у присутності фенолфталеїну.

Кислотне число (к.ч.) розраховували за формулою:

$$\text{к.ч.} = \frac{V_1 - V_2) \cdot 2.8 \cdot K}{a} \quad (\text{мг КОН/г}),$$

де V_1 — об'єм 0.05 N розчину НСІ, що витрачається на титрування холостої проби, мл; V_2 — об'єм 0.05 N розчину НСІ, що витрачається на титрування робочої проби, мл; K — поправочний коефіцієнт для 0.05 N розчину НСІ, мл; a — наважка структурованого зразка, г.

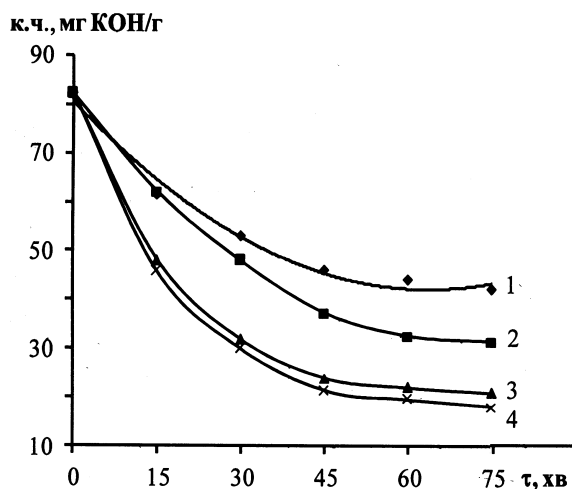


Рис. 5. Зміна вмісту карбоксильних груп у процесі структурирування епокси-олігоестерної композиції І за температури: 363 (1), 383 (2), 403 (3), 423 (4) К.

Отримані результати подані на рис. 5. Вони підтверджують участь карбоксильних груп ЕКОПЕ у формуванні зшитої структури на основі епокси-олігоестерної суміші. Причому карбоксильні групи вступають у реакцію взаємодії вже за температури 363 К. Підвищення температури структурирування до 403 К приводить до більш інтенсивної взаємодії таких груп.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на основі проведених досліджень можна констатувати, що отриманий новий функційний олігомер (ЕКОПЕ), який у порівнянні з вихідним олігомером (КОПЕ) містить, крім перестерних і карбоксильних груп, вільні епоксидні та гідроксильні групи. ЕКОПЕ, на відміну від КОПЕ, може слугувати компонентом епокси-олігоестерної суміші на основі промислових епоксидної смоли ЕД-20 та ТГМ-3 та підвищувати еластичність плівок на їх основі.

РЕЗЮМЕ. По реакции взаимодействия олигомера (КОПЭ), в состав которого входят фрагменты пиромеллитового диангидрида, полиэтиленгликоля ПЭГ-11, гидропероксида трет-бутила и диглицидилового эфира диоксифенилолпропана (ДГЭДФП) синтезировано соединение, содержащее карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные и перэфирные группы (ЭКОПЭ). Изучено влияние природы и количества катализатора, соотношения исходных веществ, температуры и времени на скорость протекания реакции между КОПЭ и ДГЭДФП. Рассчитаны эффективные константы скорости такой реакции и энергия активации с использованием в качестве катализатора бензилтриэтиламмоний хлористого. Установлено, что введение в эпокси-олигомерную смесь на основе эпоксидной смолы ЭД-24 и олигоэфиракрилата ТГМ-3 23 мас. дол. ЭКОПЭ дает возможность получить за 75 мин при 363—423 К пленки с содержанием гель-фракции 85.5—91.8 % и твердостью 0.63—0.86 отн. ед.

SUMMARY. The compound containing carboxy, epoxy, hydroxy and peresteric groups (ECOPE) has been synthesized via interaction between oligomer with frag-

ments of pyromellitic dianhydride, PEG-11 polyethylene glycol, tert-butyl hydroperoxide (COPE) and diglycidyl ether of dioxydiphenilolpropane (DGEDPhP). The effect of the catalyst nature and amount, the initial reagents ratio, temperature and time on the reaction rate between COPE and DGEDPhP has been studied. The effective rate constants of the mentioned reaction have been calculated and the activation energy has been determined using benzyltriethylammonium chloride as a catalyst. It has been established that the introduction of ECOPE to the epoxy-oligomeric mixture based on ED-20 epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate allows to obtain films with gel-fraction content of 85.5—91.8 % and hardness of 0.63—0.86 rel.units (temperature is 363—423 K, time is 75 min.)

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Гетьманчук Ю.П. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук. -Львів: Вид-во НУ „Львівська політехніка”, 2009.
2. Voronov S., Samaryk V. // Chemistry and Chemical Technology. - 2007. -**1**, № 1. -Р. 1—13.
3. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія олігомерів. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2008.
4. Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. -London: Blackie Academic and Professional, 1993.
5. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 8. -С. 116—120.
6. Habib F., Bajpai M. // Chemistry and Chemical Technology. -2010. -**4**, № 3. -Р. 205—216.
7. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
8. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985.