

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 77
январь
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколлегии

- ВОЛКОВ С.В. Від класичної фізичної хімії неорганічних сполук до сучасної фізико-неорганічної хімії (науковий та життєвий шлях) 3

Неорганічна та фізична хімія

- ТИМОШЕНКО М.В., БІЛЯВИНА Н.М., ТІТОВ Ю.О., МАРКІВ В.Я., СЛОБОДЯНИК М.С. Ізотермічне окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ 9
- ТІМУХІН Є.В., БИКОВ А.О., ЗІНЧЕНКО В.Ф., МЕСІКОВА С.Б. Дослідження взаємодії в системі $\text{MgF}_2(\text{MgO})-\text{EuF}_3-\text{ZrF}_4$ 16
- КОБИЛЯНСКА С.Д., ГАВРИЛЕНКО О.М., БІЛОУС А.Г. Структура та електрофізичні властивості системи натрійвмісних ніобатів літію-лантану 20
- АСАУЛА В.М., МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ТОЛОЧКО А.С. Мезоморфні і склоутворюючі властивості гомологічного ряду алканоатів кадмію 24
- СТАВИЦЬКА С.С., ВІКАРЧУК В.М., СИЧ Н.В., ШИБА М.М., ПЕТРЕНКО Т.П., БУЖДАКОВА Х., ТРОФИМЕНКО С.І. Гібридні вуглецево-мінеральні матеріали різного складу, їх структурні та сорбційні властивості діюк В.Є., ГРИШЕНКО Л.М., ЗАДЕРКО О.М., БЕЗУГЛА Т.М., ЯЦМИРСЬКИЙ В.К. Функціоналізація поверхні активованого вугілля для одержання гетерогенних кислотних каталізаторів 34

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Електрохімічне відновлення тіо-сульфатних комплексів срібла з карбамідних розчинів 40
- ВОРОБЕЦЬ М.М., ВОРОБЕЦЬ Г.І., ВОЛОЩУК А.Г., ТЕТУЛЬ Я.Ю., ТКАЧ В.М. Вплив способу підготовки та легуючих домішок на пороутворення і структурну модифікацію поверхні твердих розчинів CdTe 44

Органічна хімія

- БОРИСЕВИЧ А.М., САМОЙЛЕНКО Л.С., БРИЦУН В.М., ЧЕРНЕГА О.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Синтез похідних 2-тіоксо-1,2-дигідропіридину та 1,2,3,6-тетрагідропіридин-6-тіону гетероциклізацією 3-аміно-N-феніл-2-бутентіоаміду з 2-заміщеними ацетонітрилами 49
- ПРОКОП'ЄВА Т.М., САДОВСЬКИЙ Ю.С., САВЬОЛОВА В.А., СОЛОМОЙЧЕНКО Т.М., ПІСКУНОВА Ж.П., БАНТОН К.А., ПОПОВ А.Ф. Пероксигідрокарбонат- і пероксокарбонат-йони як типові α -нуклеофіли в реакції переносу фосфонільної групи 54

Хімія високомолекулярних сполук

- ІЩЕНКО С.С., БУДЗИНСКА В.Л., ЛЕБЕДЄВ Є.В. Гібридні органо-неорганічні композити на основі модифікованого поліакриламідом силікату натрію та уретанового олігомеру 61
- ШЕВЧЕНКО В.В., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦЬКИЙ О.В., ЛИСЕНКОВ Е.А., ВОРТМАН М.Я., РУДАКОВ В.М. Синтез та властивості органо-неорганічних протонпровідних полімерних мембран на основі аміновмісних олігоетерних прекурсорів 66

Інформація. Хроніка

- Проблеми хімії гетерогенних координаційних та гібридних систем і матеріалів (сесія наукових рад НАН України з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія") 71

Колонка редколлегии

ВОЛКОВ С.В. От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии (научный и жизненный путь)	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

ТИМОШЕНКО М.В., БИЛЯВИНА Н.Н., ТИТОВ Ю.А., МАРКИВ В.Я., СЛОБОДЯНИК Н.С. Изотермическое окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$	9
ТИМУХИН Е.В., БЫКОВ А.А., ЗИНЧЕНКО В.Ф., МЕШКОВА С.Б. Исследование взаимодействия в системе $\text{MgF}_2(\text{MgO})-\text{EuF}_3-\text{ZrF}_4$	16
КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ГАВРИЛЕНКО О.Н., БЕЛОУС А.Г. Структура и электрофизические свойства системы натрийсодержащих ниобатов лития-лантана	20
АСАУЛА В.М., МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ТОЛОЧКО А.С. Мезоморфные и стеклообразующие свойства гомологического ряда алканоев кадмия	24
СТАВИЦКАЯ С.С., ВИКАРЧУК В.М., СЫЧ Н.В., ЦЫБА Н.Н., ПЕТРЕНКО Т.П., БУЖДАКОВА Х., ТРОФИМЕНКО С.И. Гибридные углеродно-минеральные материалы разного состава, их структурные и сорбционные свойства	27
ДИЮК В.Е., ГРИЩЕНКО Л.Н., ЗАДЕРКО А.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ЯЦИМИРСКИЙ В.К. Функционализация поверхности активированного угля для получения гетерогенных кислотных катализаторов	34

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов	40
ВОРОБЕЦ М.М., ВОРОБЕЦ Г.И., ВОЛОЩУК А.Г., ТЕВТУЛЬ Я.Ю., ТКАЧ В.Н. Влияние способа подготовки и легирующих примесей на порообразование и структурную модификацию поверхности твердых растворов CdTe	44

Органическая химия

БОРИСЕВИЧ А.Н., САМОЙЛЕНКО Л.С., БРИЦУН В.Н., ЧЕРНЕГА А.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Синтез производных 2-тиоксо-1,2-дигидропиридина и 1,2,3,6-тетрагидропиридин-6-тиона гетероциклизацией 3-амино-N-фенил-2-бутентиоамида с 2-замещенными ацетонитрилами	49
ПРОКОПЬЕВА Т.М., САДОВСКИЙ Ю.С., САВЕЛОВА В.А., СОЛОМОЙЧЕНКО Т.Н., ПИСКУНОВА Ж.П., БАНТОН К.А., ПОПОВ А.Ф. Пероксигидрокарбонат- и пероксокарбонат-ионы как типичные α -нуклеофилы в реакции переноса фосфонильной группы	54

Химия высокомолекулярных соединений

ИЩЕНКО С.С., БУДЗИНСКАЯ В.Л., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Гибридные органо-неорганические композиты на основе модифицированного полиакриламидом силиката натрия и уретанового олигомера	61
ШЕВЧЕНКО В.В., КЛИМЕНКО Н.С., СТРЮЦКИЙ А.В., ЛЫСЕНКОВ Э.А., ВОРТМАН М.Я., РУДАКОВ В.М. Синтез и свойства органо-неорганических протонпроводящих полимерных мембран на основе аминсодержащих олигоэфирных прекурсоров	66

Информация. Хроника

Проблемы химии гетерогенных координационных и гибридных систем и материалов (сессия научных советов НАН Украины по проблемам "Неорганическая химия" и "Электрохимия")	71
---	----

Исполняя пожелания ряда членов Отделения химии НАН Украины, а также химиков-участников научной сессии проблемных советов по неорганической химии и по электрохимии НАН Украины, редколлегия Украинского химического журнала помещает на своих страницах доклад академика НАН Украины С.В. Волкова "От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии", отражающий не только развитие соответствующих наук, но и некоторые вехи его жизненного пути. Такое решение обуславливается приоритетностью для отечественной и мировой химии затронутых в сообщении его взглядов и научных направлений, в первую очередь по созданной высокотемпературной координационной химии; по философски осмысленной гетерогенной-гетерофазной координационной химии в ее векторно-функциональном развитии; по предсказанной и реализуемой физико-неорганической химии в современном ее раскрытии.

УДК 546:54-386+544.146.3 (09)

С.В. Волков

ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (научный и жизненный путь)*

Выбранная для научной сессии эмблема иньян как нельзя лучше демонстрирует как взаимосвязь неорганической химии и электрохимии, так и сущность гетерогенной координационной и гибридной химии, которой и посвящена сессия. Во-первых, мы имеем, как минимум, две фазы, одна из которых является конденсированной. А в любой конденсированной фазе ион металла координирует вокруг себя лиганды, образуя координационные соединения. Во-вторых, на границе раздела фаз при любых процессах — катализе, сорбции, экстракции, электролизе и других — происходит трансформация таких соединений в гетерогенные, гибридные с переходом в иную фазу. Так что в каждой фазе есть зачатки таких новых образований, и в каждой из этих наук есть элементы другой. А ведь взаимное сочетание и проникновение может сулить не столь аддитивность, сколь желательный синергизм!

Так и в классической физической химии неорганических соединений существуют зачатки физико-неорганической химии и наоборот, о чем и пойдет далее речь в виде отчета вашего 75-летнего юбилея за 50 лет служения Науке!

В подтверждение известного нашего тезиса о

том, что современная неорганическая химия стала физико-неорганической химией (по идеологии, методам синтеза, исследования и применения), напомним, что нобелевскими лауреатами 2010 года стали физики, синтезировавшие графен, и химики, создавшие палладиевые комплексы-катализаторы гибридизации сложных молекул путем перекрестных углеродных связей.

Впервые со словосочетанием "физикохимия" я столкнулся в 1953 году, когда поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева на инженерный физико-химический факультет — и тогда это было просто зашифрованное название специальностей по наработке, переработке и другим переделам, например центрифугированию, веществ и материалов атомной промышленности. По "физтеховской" системе высшего образования на старших курсах я проходил практику и выполнял дипломную работу уже непосредственно на подмосковном п/я, или НИИ-10, позже, с 90-х годов, получившего название Института химической технологии все той же системы Минсредмаша СССР.

Именно оттуда в 1959 году я был откомандирован с большими сложностями в Институт общей

* Доклад, прочитанный 16 ноября 2010 года академиком НАН Украины С.В. Волковым на научной сессии проблемных советов по неорганической химии и по электрохимии НАН Украины, посвященной химии гетерогенных и гибридных систем и материалов.

и неорганической химии АН УССР (Киев) по ходатайству Президиума АН УССР. А сложности заключались в том, что я имел высшую степень секретности по работе и экспериментально занимался сухим фторидным способом регенерации облученного уранового ядерного топлива. Противиться высшей партийной установке было нельзя, и я был откомандирован в Киев с предупреждением забыть на 30 лет о прежнем месте и теме работы. Это был, пожалуй, едва ли не единственный случай добровольного переезда москвича, родившегося, учившегося, получившего распределение в московский НИИ, из столицы в Киев для работы. Из академиков-химиков такой шаг был сделан еще А.В. Кирсановым.

Так я оказался в ИОНХ АН УССР, и мне была поручена работа (уже реализованная ранее на п/я СССР и за рубежом и потому мне не интересная) по экстракционному разделению Zr и Hf. Накопленный ранее опыт работы с высокими температурами, галлоидированием, образованием комплексов склонили меня к поступлению в аспирантуру по тематике исследования комплексообразования в расплавах. Итак, в 1960 году я приступил к термодинамическому исследованию методом ЭДС комплексообразования цинка в расплавах хлоридов щелочных металлов под руководством профессора Б.Ф. Маркова. Так что начинал я работать по классической физико-химической тематике как "термодинамист".

I. Классическая физическая химия неорганических комплексных соединений. В работе были установлены методом ЭДС типичные параметры комплексообразования Zn^{2+} в расплавах: ΔG , ΔH , ΔS , а также ΔV , проведен расчет активностей по фазовым диаграммам и в срок, 16 ноября 1963 года, положена на стол директора ИОНХ академика Ю.К. Делимарского отпечатанная диссертация. Должен отметить, что из-за тесноты ионховских помещений лаборатория Б.Ф. Маркова располагалась в то время в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР, где я смог увидеть и познакомиться с будущим моим оппонентом по кандидатской диссертации академиком А.И. Бродским — замечательным ученым и удивительным человеком. В апреле 1964 года мною и была защищена в ИОНХ АН УССР эта диссертация.

Уже в этой работе были использованы физические приемы воздействия на химические реакции и процессы — температурные (расплавы) и электрохимические (метод ЭДС).

Основные научные результаты этого периода свелись к следующему:

- получена однозначная характеристика систем расплавленных солей с комплексообразованием в рамках классической термодинамики;

- установлена классификация всех солевых расплавов (основанная на типах химической связи составляющих расплав индивидуальных компонентов), предсказывающая поведение неисследованных систем.

Были заложены основы и для будущих работ:

- по термодинамическому обоснованию и экспериментальному подтверждению общего принципа образования растворов металлов в их расплавленных солях: ионно-электронного и ионно-сольватного типов, содержащих в первых — сольватированные электроны, а во вторых — сольватированные ионы (субионы);

- по универсальной модели диффузии ионов в комплексообразующих системах расплавленных солей;

- и некоторым другим, рассмотренным далее.

Что же касается дальнейшего развития моих термодинамических работ в ИОНХ АН УССР, то ни мой шеф профессор Б.Ф. Марков, ни директор института академик Ю.К. Делимарский, ревниво относящийся к успехам учеников Бориса Федоровича, не видели такой, в основном финансовой, возможности. И мне пришлось, оставаясь "бесплатным" совместителем в ИОНХ АН УССР, перейти на работу в Президиум АН УССР, чтобы "заработать" финансирование на приборы и вакансии сотрудников — исполнителей исследований. Такое совместительство продолжалось с 1964 по 1969 год — 5 лет: я стал ученым секретарем Отделения химии и химической технологии АН УССР, старшим научным сотрудником без оплаты в ИОНХ АН УССР, приобрел массу полезных знакомств, а также четыре инженерные ставки и заказы на три спектрометра. Оставалось лишь вернуться в лабораторию в ИОНХ АН УССР. Но тут академик-секретарь Отделения академик К.Б. Яцимирский поставил мне (как ученому секретарю Отделения) условие: перейти только в его отдел в ИОНХ АН УССР, иначе он не отпускает меня из Отделения до его ухода из него. А ушел он из ОХХТ АН УССР в 1978 году, когда я стал членом-корреспондентом АН УССР. И я принял тогда, в 1969 году, его приглашение и благодарен судьбе за этот решительный шаг.

Вообще ученый должен (мой I принцип): *иметь смелость принимать в жизни кардинальные судьбоносные решения в "бифуркационных" точках проблемного выбора*. Я решил начать впервые в СССР

изучение комплексов в расплавах спектроскопическими методами.

II. Спектроскопия и строение координационных соединений в расплавах. Если в пору первых своих научных изысканий я был “термодинамистом”, то теперь мне нужно было переквалифицироваться в совершенно незнакомую мне область знаний — спектроскопию и строение (вторую составную часть физической химии), ибо в лаборатории К.Б. Яцимирского наиболее активно развивалась в это время теория химического строения и электронная спектроскопия.

Но, как гласит научная мудрость (и мой II принцип), *настоящий ученый должен периодически менять направление своей научной деятельности.*

Помимо освоения теоретических основ новых разделов физической химии, необходимо было достать (именно!) необходимую крайне дефицитную в СССР спектроскопическую аппаратуру. И здесь мне помогли президиальные коллеги: по заявкам АН УССР мне переадресовали раман-спектрометр, спектрофотометр для электронного поглощения, ИК-спектрометр и др. Их еще предстояло самим переоборудовать под высокотемпературные, не имеющие аналогов исследования расплавов. А тут еще стали возникать научно-организационные осложнения: Ю.К. Делимарский (как глава расплавщиков Украины и не только ее) считал, что эти исследования должны вестись у него, тогда как К.Б. Яцимирский, лидер в области химического строения и спектроскопии, что — в его отделе. С трудом я разрешил этот конфликт: выпросил две комнаты в новом здании построенного ИОНХ АН УССР в Академгородке не среди лабораторных помещений отдела К.Б. Яцимирского, оставаясь в нем, а рядом с лабораторией Ю.К. Делимарского.

Но человек предполагает, а Бог располагает — неожиданно умирает А.И. Бродский, Президиум АН УССР назначает директором ИФХ АН УССР академика К.Б. Яцимирского и тот соглашается возглавить ИФХ с обязательным переводом туда своего отдела. Снова возникла проблема выбора: Юрий Константинович предлагает мне остаться в ИОНХ АН УССР, но я счел неприличным, обещав Константину Борисовичу перейти в его отдел, не сдерживать слово. Так что дальнейшее изучение спектроскопии и строения комплексов в расплавах мне пришлось реализовывать в ИФХ АН УССР, начиная с 1 января 1970 года.

В результате мною совместно с Н. Евтушенко, Н. Буряком и другими сотрудниками были:

— созданы впервые в СССР высокотемпературные методы исследования ЭСП, ИК, ЭПР, ЯМР расплавов, содержащих комплексные ионы;

— сформулировано понятие дискретного координационного соединения в расплавах;

— охарактеризованы электронно и геометрически комплексы 3d-металлов в нитратных, тиоцианатных, хлоридных, сульфатных и других расплавах;

— решена экспериментально и теоретически проблема влияния внешнесферных катионов на комплексы (чувствительность второй координационной сферы, зарядовая и геометрическая их асимметрия, теория влияния в рамках МТКП и МО);

— выявлено влияние температуры на строение и равновесие разных координационных форм ионов в расплавах.

Казалось бы — пожинай плоды, но тут снова я оказался перед необходимостью принципиального выбора: новый директор ИОНХ АН УССР профессор А.В. Городыский стал настойчиво приглашать меня вернуться в ИОНХ его заместителем по научной работе. Опять пришлось задействовать “мой I принцип” о принятии кардинальных решений. Но сначала надо было закончить намеченную работу. К 1973 году был накоплен пионерский в СССР и даже в мире материал докторской диссертации, и я, наконец, смог реально обещать новому директору ИОНХ АН УССР А.В. Городыскому (терзающему меня с 1972 года, когда он сменил Ю.К. Делимарского) стать его “замом по науке”. Однако решить этот вопрос можно было лишь с помощью К.Б. Яцимирского: через него проходили в Отделении все кадровые вопросы, я работал в ИФХ АН УССР у него в отделе, защищать докторскую диссертацию по этой тематике должен был тоже лишь в ИФХ, поскольку, перейдя в ИОНХ АН УССР заместителем директора, уже не мог там этого сделать (по условиям ВАК СССР).

Мне, тогда кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИФХ АН УССР, удалось найти взаимопонимание с академиком-секретарем ОХХТ АН УССР и директором ИФХ академиком Ю.К. Яцимирским, директором ИОНХ членом-корреспондентом АН УССР А.В. Городыским. В июне 1974 года я был назначен президиумом АН УССР заместителем директора ИОНХ АН УССР, в сентябре того же года защитил в ИФХ АН УССР докторскую диссертацию по сформированному новому направлению в химии — высокотемпературной спектроскопии и строению комплексов в расплавах. Требование ВАК СССР о необходимости за-

щиты в докторской диссертации именно нового научного направления было, по словам академика Ю.А. Буслаева — председателя Совета по неорганической химии ВАК СССР, едва ли не единственный раз выполнено на 100 %.

III. Высокотемпературная координационная химия. Располагая более широкими финансовыми и научно-организационными возможностями и как заместитель директора и как заведующий отделом (названным высокотемпературной неорганической химии), я распространил фронт исследований не только на комплексообразование в ионных расплавах, но и в молекулярных растворителях, в газовой фазе, в лазерных и неравновесно-плазменных условиях. С одной стороны, расширяя диапазон фазовых состояний и диэлектрических проницаемостей сред (от диэлектриков до сильных электролитов), а с другой, — последовательно подключая новые *методики изучения*, которые могли быть трансформированы в *методы синтеза* (лазерохимия, плазмохимия, хромато-масс-спектрометрия и др.). На этом этапе работ классическая физическая химия комплексов (термодинамика, строение, кинетика) начала постепенно трансформироваться в физико-неорганическую химию.

Помимо этого, мой II принцип — периодической необходимости изменения научного направления — был задействован снова. Добавились лазерохимия, квантовая химия, газотранспортные реакции и др. В результате этих работ была создана известная в мире школа по высокотемпературной координационной химии в гомогенных условиях и получены неординарные научные результаты, а именно:

- создана комплексно-кластерная модель строения расплавленных солевых систем, образующих частично ковалентно связанные комплексы;

- экспериментально установлена “квазикомплексная” структура расплавов энергетически неравновесных катионов;

- раскрыто строение комплексов в парах-газах и показаны пути развития реакций с участием β -дикетонатов (CVD-метод);

- доказана полнота связей связей центральный атом—кислород (азот, сера) координационного узла β -дикетонатов и их “динамическая нежесткость” вследствие псевдоэффекта Яна–Теллера;

- сформулированы критерии летучести и термостабильности внутрикомплексных соединений;

- вскрыты уникальные свойства галогенидов халькогенов как безводных растворителей, лигандов и

окислителей одновременно и получен новый класс халькогенгалогенидных комплексов платиновых и других благородных металлов;

- разработана квантовая химия координационных соединений в конденсированном состоянии в “кластерном” приближении: теории квантовых излучательных переходов — электронных, колебательных, спиновых-электронных и ядерных, а также безызлучательных (переноса электрона и вибронного эффекта) в зависимости от состава и симметрии кластера;

- предложены композиционные комплексосодержащие системы для голографической записи информации когерентным лазерным излучением;

- впервые синтезированы комплексные ионные жидкие кристаллы на основе расплавов алканоев металлов;

- получен целый ряд оригинальных результатов, давших, вместе с перечисленными выше, основание сформулировать академику В.И. Спицину — председателю научного совета по неорганической химии АН СССР — вывод (1987 г.), что в Советском Союзе сформировано новое научное направление — высокотемпературная координационная химия (ИОНХ АН УССР, член-корреспондент АН УССР С.В. Волков).

IV. Гетерогенная, гетерофазная координационная химия. Не могу сказать, что наши успехи радовали всех и в ИОНХ АН УССР и вне его. Более того, директор академик А.В. Горыдский довольно критически их воспринимал, считая, что исследование строения никому не нужно и ничего не дает. Хотя причина такого его негатива имела совсем не научную основу, он даже в какой-то степени ускорил нам дальнейший естественный переход от гомогенной координационной химии (от исследований термодинамики и строения) к *гетерогенной координационной химии* и исследованиям еще и кинетики. Дело в том, что все химические процессы, имеющие практическое значение — катализ, экстракция, сорбция, электролиз, гальваника и другие, реализуются именно на границе раздела фаз твердая — жидкая — газообразная. А системы, содержащие ионы металлов в конденсированных фазах, являются всегда комплексными. Эти работы мы начали развивать с 1980 года, и они привели к блестящим результатам:

- был открыт металлокомплексный катализ в расплавах при высоких температурах и одностадийным парциальным окислением метана до формальдегида достигнут рекордный 30 %-й выход;

— установлен сольватный механизм экстракции металлов ТБФ непосредственно из солевых расплавов и их разделение;

— реализовано получение фторсодержащей органики обменными реакциями без применения фтора;

— совместным электролизом из гетероядерных комплексов в расплавах получены сплавы тугоплавких металлов (совместно с лабораторией профессора В.И. Шаповала);

— предложена единая классификация всех химических реакций в расплавленных солях;

— деструкцией легколетучих комплексов получены на подложках пленки, покрытия металлами и их оксидами (CVD-процесс);

— на границах расплав—кристалл выявлен обширный класс ионных жидких кристаллов (алканотатов металлов).

Таким образом, нами был продемонстрирован общий, именно *функциональный* путь развития координационной химии через гетерогенное комплексообразование и его преобразование в нужные объекты, системы, материалы. Можно утверждать, что все разрабатываемые процессы гетерогенного комплексообразования нами, естественно, обсуждались в рамках трех разделов классической физической химии (строения, термодинамики, кинетики). Хотя еще в 1981 году в своей обзорной статье “Современные аспекты и тенденции развития неорганической химии” я обратил внимание на то, что современная неорганическая, включая координационную, химия становится все больше физико-неорганической. Это же воспринял и академик К.Б. Яцимирский, который в 1987 году свой отдел в ИФХ АН УССР переименовал в отдел физико-неорганической химии, имея в виду, правда, классическую физическую химию.

V. Физико-неорганическая химия. Дело не только в продолжающемся развитии классической физикохимии неорганических веществ, но и во все более активном внедрении в неорганику физической идеологии, методов и технологических приемов, которые становятся не только исследовательскими, а и синтетическими. Такие первоначально исследовательские методы, как лазерохимические, хромато-масс-спектрометрические, плазмохимические, электронно-молекулярно-пучковые и другие стали нами применяться как синтетические и технологические. Напомню, что к этому времени мы использовали:

— неравновесно-плазменную деструкцию легколетучих комплексов (CVD);

— лазерное структурирование голографических сред;

— лазерную накачку многоэлектронных переносов;

— хромато-масс-спектрометрическое разделение легколетучих комплексов;

— электростабилизацию ионных жидких кристаллов;

— дуговой синтез фуллеренов (несколько позже);

— электрохимический синтез в расплавах углеродных и оксидных наносистем и др.

Однако предсказанная нами еще в 1981 году физическая и материаловедческая сущность физико-неорганической химии получила развитие в мире с созданием еще более новых и мощных методов и приборов: электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей и атомно-силовой микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии. Они и привели к фиксации и формированию науки нанохимии (именно эти разработки были удостоены нобелевских премий последних лет), хотя и фуллерены в расплавах, и металлополимеры наноразмеров были получены еще в 50–60-х годах XX века в ИОНХ Ю.К. Делимарским и Э.М. Натансоном.



В своих исследованиях я всегда старался выявлять общие критерии, принципы, закономерности, обладающие не только классификационными, но, главное, предсказательными качествами.

Поэтому мой III принцип мог бы быть сформулирован следующим образом: *только накопив в науке конкретное, можно переходить к более сложному (экспериментально и теоретически) и философски широкообъемлющему*. В своей научной жизни я выделил бы три таких главных результата и вклада:

— высокотемпературная координационная химия;

— гетерогенно-гетерофазная координационная химия;

— физико-неорганическая химия в современном ее понимании и раскрытии.

Вот мы и подошли к сегодняшнему дню. Наряду с работами по перечисленным направлениям сейчас мы (как и многие в мире ученые) заняты и получением и исследованиями наночастиц: синтезом и электролизом в расплавах, дуговым методом, прямым восстановлением в неводных средах, модификацией с имплантацией катодов и т.д.

Успех в научной работе определяется (и я с этим абсолютно согласен) научной школой, средой обитания и для экспериментатора — приборной базой.

Мне повезло в жизни. У меня была прекрасная научная школа академика К.Б. Яцимирского

и лучшее окружение научной школы академика Ю.К. Делимарского.

Я получил высокое нравственное воспитание от родителей и всеми силами старался создать такую же среду обитания в отделе, институте. Среда научного обитания формируется не только личным примером, но и сохранением высокопрофессиональных кадров в коллективе, и написанием нужных книг для молодого поколения, — и я всегда старался это делать. По возможности не только доставал приборы, но и трансформировал их с успехом для уникальных высокотемпературных изысканий и всегда сохранял их в рабочем состоянии.

Свой успех в работе я всецело связываю с успехами моих сотрудников и, особенно, учеников. А то, что они действительно замечательные, сви-

детельствует хотя бы следующая характеристика, данная им профессором Седдоном (Великобритания) при редактировании нашей общей книги о “зеленой химии”: “... хочу сообщить Вам, какое впечатление произвела на меня работа Ваших коллег. Как Вам известно, при редактировании рукописей редактор читает их гораздо более обстоятельно, чем в любое другое время, и я был поражен качеством, глубиной и интеллектуальным содержанием этих работ. У Вас есть выдающаяся группа ученых, работающих с Вами”.

И эта чудесная группа ученых-соавторов и ученый совет института по решению бюро Отделения химии НАН Украины сделали мне замечательный подарок к 75-летию, издав мои Избранные труды. Искренне благодарю всех Вас.

УДК 546.56'5

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявина, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$

В інтервалі температур 630—730 °С досліджено кінетику ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) і визначено константи швидкості їх окиснення в залежності від температури та вмісту в сплаві цинку. Показано, що окиснення здійснюється не тільки з поверхні матеріалу, але, вірогідно, й із зони внутрішнього окиснення, яка утворюється за рахунок дифузії кисню всередину зразка. На швидкість процесу суттєво впливає шар продуктів окиснення, який складається з оксидів $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ та ZnO .

ВСТУП. Багаті на мідь сплави твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (деформовані латуні томпок та напівтомпок) знайшли широке застосування завдяки своїм механічним властивостям і характерному золотистому кольору. Областями використання деформованих латуней є виготовлення дрібних деталей машин, біметалу сталь-латунь, мідних духових інструментів, художніх виробів з імітацією золота, а також плакірування сталі та інше. Латуням з вмістом більше 90 % Cu при температурах до 300 та вище 700 °С притаманні висока пластичність [1, 2], антикорозійні та антифрикційні властивості [2]. Латуні з вмістом вище 15 % цинку також пластичні, але в холоднодеформованому стані вони схильні до спонтанного корозійного розтріскування (особливо у вологому середовищі), чому запобігають короткотривалим низькотемпературним відпалом при 250—300 °С [2].

Наявність у літературі даних про існування для компактних сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ двох механізмів корозії [1, 2] спонукало нас провести дослідження кінетики окиснення не компактних сплавів, а їх порошків, оскільки за рахунок розвитку поверхні порошкових матеріалів повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко і в результаті цього отримати інформацію про процес окиснення на усіх його стадіях.

Мета даної роботи — дослідження кінетики ізотермічного (630—730 °С) окиснення на повітрі порошків твердого розчину цинку в міді $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами досліджень вибрано 5 сплавів, склади яких належать до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.1, 0.20, 0.25$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електроліти-

чної міді (99.99 %) та з цинку марки ЦВ0 (99.996 %).

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів та продуктів їх окиснення записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [3] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001—0.005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5—15) \%$. Якісний та кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошків виконано за комплексом програм [3] (похибка визначення вмісту фази $\pm 1 \%$ мас.). За результатами рентгенівського фазового аналізу всі виготовлені зливки сплавів однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, періоди ґратки якого лінійно змінюються із вмістом у сплаві цинку (рис. 1).

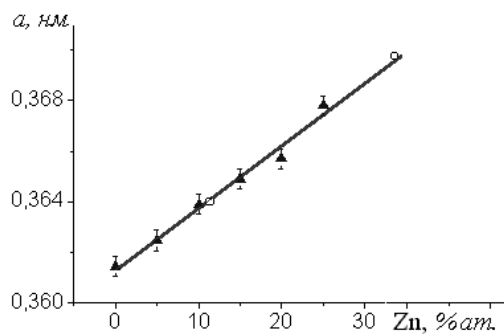


Рис. 1. Залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ від вмісту в литому сплаві цинку (трикутники — експеримент, кружальця — літературні дані).

Для дослідження кінетики ізотермічного окиснення з литих сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0.7—0.8 г) і окиснювали їх на повітрі в трубчатій печі при температурах 630, 680 або 730 °С. Час ізотермічної витримки порошоків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—5000 хв (в залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР — 20 г з точністю ± 0.0001 г. Мірою ступеня окиснення порошку твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошку за час окиснення t до маси цього порошку при $t = 0$. Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі 680 °С зображені на рис. 2.

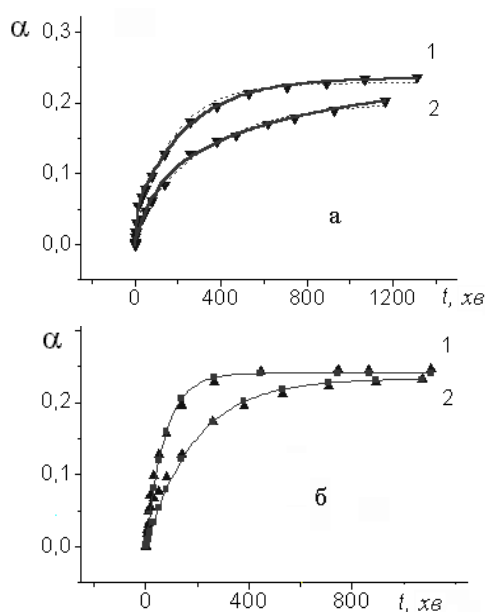


Рис. 2. Кінетичні криві окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$: 1 — 680 °С ($A_2 \approx 0.2A_1$); 2 — 630 °С ($A_2 \approx 0.6A_1$). Суцільна лінія — обробка експериментальних даних з використанням виразу (1); пунктирна лінія — обробка даних з використанням виразу (2) (а). Експериментальні (трикутники) та розраховані за рівнянням (2) (квадрати) кінетичні криві порошоків: 1 — $\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ при 680 °С (б).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який базується на знаходженні математичної функції, яка найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і в той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [4]. Враховуючи те, що дифузійні процеси при корозії латуні активно здійснюються як в середині ґратки, так і на границях зерен [1, 2], а також те, що латуням притаманне явище “децинкофікування” [5], за математичну функцію для опису кінетики окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (трикутники на рис. 2, а), було вибрано функцію виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}) + A_3(1 - e^{-k_3 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A_1 — A_3 , k_1 — k_3 — коефіцієнти.

Ця функція ідеально описує кожну з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ окиснення (630—730 °С) порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (суцільна лінія на рис. 2, а). При цьому в залежності від температури дослідження і складу твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ значення коефіцієнтів A_1 , A_2 варіюються в межах $0.05 \leq (A_1, A_2) \leq 0.25$, а коефіцієнт A_3 приймає одне значення: $A_3 \approx 0.01$. Наявність трьох нерівнозначних за їх внеском складових у виразі (1) (і відповідних цим складовим значень параметрів k_1 , k_2 та k_3), вірогідно, і можна пов’язати з трьома механізмами протікання дифузійних процесів у сплавах цинку, один з яких при певному складі та температурі окиснення превалює над двома іншими. Саме тому одночленний вираз:

$$\alpha = A(1 - e^{-k_{\text{ef}} t}), \quad (2)$$

(t — час витримки порошку при певній температурі; A , k_{ef} — коефіцієнти), задовільно описує експериментальні дані (пунктирна лінія на рис. 2, а) і в першому наближенні може бути застосованим для подальшої інтерпретації отриманих результатів.

Відомо, що якщо реакція у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-k_{\text{ef}} t^n}), \quad (3)$$

де t — час окиснення; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість центрів зародкоутворення; n — показник ступеня, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [4], її реаліза-

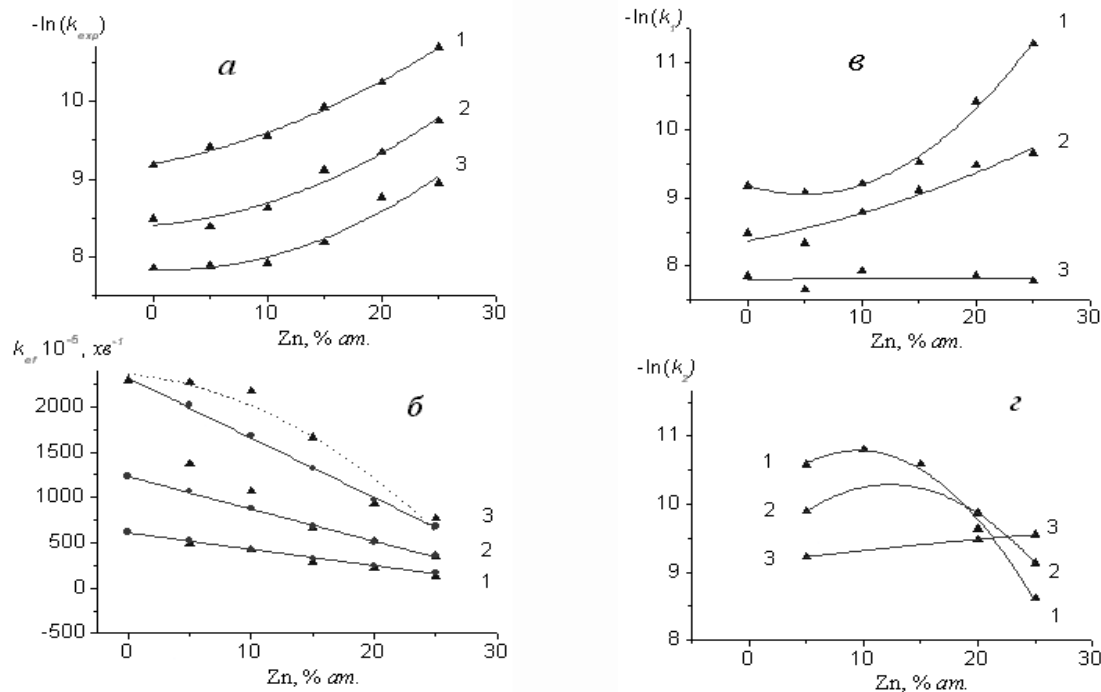


Рис. 3. Логарифмічні залежності експериментальних значень констант швидкості окиснення $k_{\text{еф}}$ (а), k_1 (б), k_2 (в) і залежності значень ефективних констант швидкості окиснення (експериментальні $k_{\text{еф}}$ — трикутники та розраховані за формулою (5) $k_{\text{розр}}$ — кружальця) (б) від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$: 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °С.

ція пов'язана з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням розміру цих центрів. Аналіз отриманих кінетичних кривих окиснення в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha(t)))$ від $\ln(t)$ показує, що на початкових стадіях (до 10—30 хв) окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ показник ступеня n у виразі (3) практично дорівнює одиниці, проте після 30 хв окиснення для всіх кінетичних кривих $n \approx 0.5-0.67$. Тобто на відміну від окиснення порошків твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ та $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ [6, 7] окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ починається з випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення у об'ємі зерен матеріалу, а після 30 хв переважно здійснюється на границях зерен, на дислокаціях та інших просторових дефектах [4].

Застосовуючи функцію (2), для кожної з досліджених кінетичних кривих окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ було визначено експериментальні значення ефективних констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ (рис. 3, б, табл. 1), а використовуючи функцію (1) — експериментальні значення кожної з констант k_1 , k_2 (рис. 4, табл. 2) та k_3 . Отримано, що кожна кінетична крива $\alpha(t)$ ха-

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості ізоtermічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($k_{\text{еф}} \cdot 10^{-5}$, хв^{-1}), визначені за виразом (2)

Zn^1 , % ат.	630 °С		680 °С		730 °С	
	$k_{\text{експ}}^2$	$k_{\text{розр}}^3$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$
0	—	617	—	1231	—	2295
5	490	524	1370	1066	2273	2021
10	426	425	1075	876	2173	1680
15	292	330	662	683	1667	1318
20	219	244	523	506	934	975
25	135	172	350	356	775	682

¹ Вміст Zn у вихідному сплаві; ² похибка у визначенні за виразом (2) експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10\%$; ³ значення ефективних констант швидкості окиснення для усіх температур розраховано за формулою (5).

рактеризується своїми значеннями параметрів k_1 та k_2 і відповідними їм значеннями параметрів A_1 та A_2 ($0.05 \leq A_1, A_2 \leq 0.25$) (табл. 2). Проте тре-

тій член у виразі (1) притаманний лише кінетичним кривим $\alpha(t)$, отриманим при 680 °С. При цьо-

му значення параметрів k_3 та A_3 для кожної з них однакові і рівні: $A_3 \cong 0.01$, $k_3 \cong 10000 \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$.

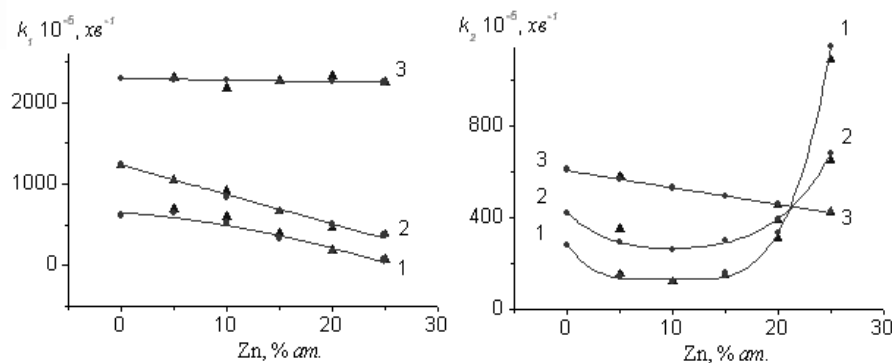


Рис. 4. Залежності значень констант швидкості окиснення k_1 та k_2 від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (експериментальні значення — трикутники, розраховані за формулами (6)—(8) значення — кружальця). 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °С.

Аналіз наведених у табл. 1 даних показує, що в інтервалі температур 630 — 730 °С залежності логарифмів констант швидкостей окиснення ($-\ln(k_{\text{експ}})$) порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ від вмісту в ньому цинку можна апроксимувати поліномом другого ступеня (див. рис. 3, а).

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові:

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості ізотерічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, визначені за виразом (1)

Zn ¹ , % ат.	A ₁	k ₁ ·10 ⁻⁵ , хв ⁻¹		A ₂	k ₂ ·10 ⁻⁵ , хв ⁻¹		A	k·10 ⁻⁵ , хв ⁻¹	
		k _{эксп}	k _{розр}		k _{эксп}	k _{розр}		k _{эксп}	k _{розр}
630 °C									
0	—	—	616	—	—	—	—	—	616
5	0.172	684	639	0.076	152	142	0.242	490	492
10	0.172	602	522	0.076	122	117	0.239	426	411
15	0.163	390	335	0.076	150	155	0.232	292	262
20	0.163	190	169	0.075	390	332	0.235	219	224
25		76	67	0.075	1090	1151	0.235	135	141
680 °C									
0	—		1231	—	—	—	—	—	1231
5	0.158	1052	1034	0.090	300	295	0.242	1370	1363
10	0.234	917	840	—	—	259	0.247	1075	1054
15	0.226	662	661	—	—	298	0.247	662	681
20	0.166	455	502	0.050	312	393	0.232	523	562
25	0.160	383	369	0.050	650	682	0.241	350	348
730 °C									
0	—	—	2295	—	—	610	—	—	2295
5	0.206	2300	2285	0.046	590	568	0.244	2273	2265
10	0.238	2173	2275	—	581	529	0.240	2173	2189
15	0.236	2260	2260	—	550	492	0.247	1667	1643
20	0.123	2325	2256	0.110	456	458	0.238	934	918
25	0.122	2250	2247	0.110	425	425	0.242	775	766

П р и м і т к а. Для порошків, окиснених при 630 або 730 °С, розрахунок за формулою $k = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A}$, а при 680 °С — за формулою $k = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A} k_3^{A_3/A}$.

$$k_{\text{еф}} \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4)$$

сумісним аналізом температурних та концентраційних залежностей $-\ln(k_{\text{експ}})$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відокремлено ентропійну та ентальпійну частини швидкостей їх окиснення.

У результаті отримано, що в інтервалі температур 630—730 °С значення констант швидкостей окиснення k порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ описуються виразом:

$$k_{\text{еф}} \cong k_0 \exp\left(\frac{0.437c - 0.027c^2}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{E_0 + 600c - 17c^2}{RT}\right), \quad (5)$$

де k_0 — константа ($k_0 = 52.905 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст в твердому розчині цинку, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді, визначена нами в роботі [6] (98420 Дж/моль); T — температура окиснення, К.

Тобто $\Delta S = (0.437c - 0.027c^2) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

$\Delta H = E_0 + \Delta E$ з $E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta E \approx (0.600c - 0.017c^2) \text{ кДж/моль}$.

Кінетичні криві, розраховані за формулою (2) при $n=1$ з використанням виразу (5), добре співпадають із експериментальними кінетичними кривими (рис. 2, б) для усіх досліджених зразків. Проте, якщо розраховані за формулою (5) значення констант швидкостей окиснення $k_{\text{розрах}} (табл. 1)$ при температурах до 700 °С у цілому узгоджуються з визначеними за формулою (2) експериментальними значеннями ($k_{\text{експ}}$), то при температурі 730 °С відхилення констант, розрахованих за формулою (5), від експериментальних значень стає більш суттєвим (рис. 3, б). Цей факт, а також те, що значення констант A_1 та A_2 у виразі (1) співмірні, спонукав нас окремо розглянути концентраційні та температурні зміни кожної з констант швидкості окиснення k_1 та k_2 .

Аналізуючи температурні та концентраційні залежності $-\ln(k_1)$ і $-\ln(k_2)$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (рис. 3, в, г) було відокремлено ентропійну та ентальпійну частини швидкостей їх окиснення. В результаті для розрахунку кожної складової ефективною константи швидкості окиснення в досліджуваному інтервалі температур отримано наступні емпіричні формули:

$$k_1 \cong k_0 \exp\left(\frac{9.705c - 0.614c^2}{R}\right) \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{E_0 - 8970c + 591c^2}{RT}\right) \quad (\text{до } 700 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (6)$$

$$k_1 \cong k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{після } 700 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (7)$$

$$k_2 \cong k_{00} \exp\left(\frac{12.545c - 0.719c^2}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{E_{00} + 12670c - 719c^2}{RT}\right), \quad (8)$$

$$k_3 \cong k_{000}, \quad (9)$$

де k_0 , k_{00} , k_{000} — константи ($k_0 = 52.905$, $k_{00} = 9.02$, $k_{000} = 6.00 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст у твердому розчині цинку, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^{-1}$); $E_0 = 98420$; $E_{00} = 58140 \text{ Дж/моль}$; T — температура окиснення, К.

Розраховані за формулами (6)—(8) значення констант швидкості окиснення k_1 та k_2 добре узгоджуються з аналогічними константами, які визначені для них з виразу (1) за експериментальними даними (табл. 2, рис. 4, 5).

Приймаючи до уваги, що при аналізі експериментальних значень ефективних констант швидкостей окиснення $k_{\text{експ}}$ було використано вираз (2), а для експериментальних констант швидкості окиснення k_1 — k_3 — вираз (1), то при умові $A \cong A_1 + A_2 + A_3$ (табл. 2) між ними повинно виконуватися співвідношення:

$$k_{\text{експ}} = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A} k_3^{A_3/A}. \quad (10)$$

При цьому третій співмножник, як зазначено вище, є суттєвим лише для порошків, окиснених при 680 °С.

Отже, значення констант швидкості окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ у роботі розраховано двома способами: із застосуванням виразу (5), а також з використанням виразів (6)—(10). У другому випадку значення констант швидкостей окиснення k_1 — k_3 розраховано за формулами (6)—(9), а відповідні їм значення констант A_1 — A_3 визначено з виразу (1) при апроксимації експериментальних кінетичних кривих (табл. 2). Використовуючи зазначені величини (з урахуванням визначеної з (2) константи A) за формулою (10) розраховано значення $k_{\text{експ}}$. Отримані при цьому дані наведено в табл. 2, а також на рис. 5. Ці дані показують, що внесок у процес окиснення дифузійних процесів, які відбуваються на границях зерен, для більшості сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ є досить значним. Насправді, поперше, значення коефіцієнтів A_2 , які вказують на

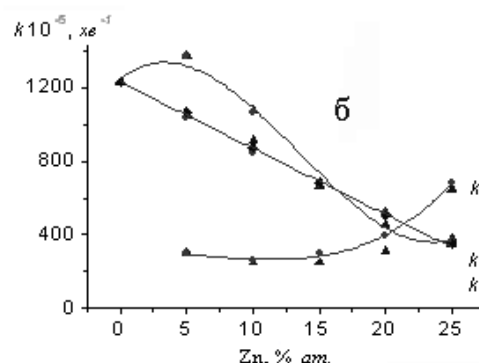
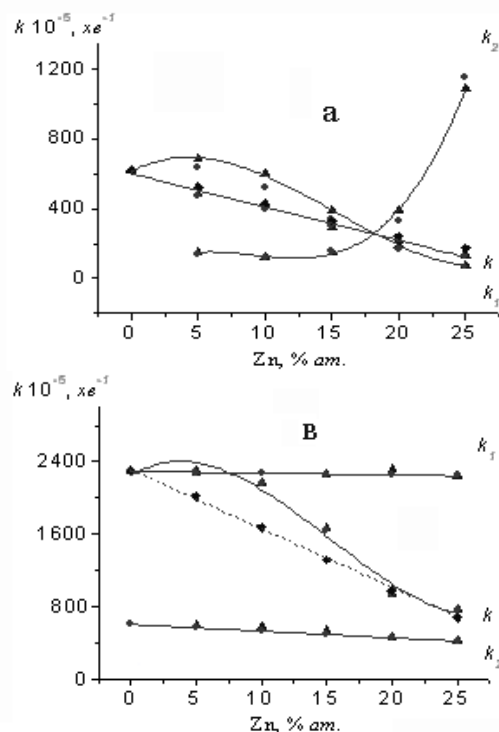


Рис. 5. Залежності значень констант швидкості окиснення k , k_1 та k_2 від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (експериментальні значення — трикутники, розраховані за формулами (6)—(10) значення — кружальця, розраховані за формулою (5) значення — ромби): а — 630, б — 680, в — 730 °С.

долю реактивностатних центрів окиснення, для більшості цих сплавів складають $A_2 \approx A_1$ або $A_2 \approx 0,5A_1$ (табл. 2). По-друге, для температур 630—680 °С зі збільшенням вмісту цинку в сплаві константа швидкості окиснення на границях зерен (k_2) сильно зростає (рис. 5).

Враховуючи суттєвий внесок процесів, які пов'язані із дифузією компонентів крізь шар продуктів реакції окиснення (другий член у рівнянні (1)), для усіх досліджених кінетичних кривих на початкових стадіях окиснення проаналізовано залежності $\alpha(t)^2$, які певною мірою відтворюють характер параболічного росту цього шару ($\Delta x^2 = k_x t$, де k_x — коефіцієнт пропорційності). А саме, оскільки при дослідженні кінетики окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ кількість вихідної речовини (m) та дисперсність порошку у всіх експериментах була однаковою, то, значить, однаковим було і відношення m/s (де s — питома поверхня). У даній роботі для кожної кінетичної кривої $\alpha(t)$ визначено константи k_p ($(\alpha(t))^2 = k_p t$), які з точністю до постійного множника $(m/s)^2$ співпадають із константами окалиноутворення цих сплавів. Отримані для кожної концентрації твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ і

температури окиснення значення констант k_p і часу t_p (до якого параболічний закон ще діє) наведено в табл. 3 та на рис. 6.

За даними рентгенівського фазового аналізу продуктами окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ на кожному етапі окиснення є твердий розчин (Cu, Zn) (періоди гратки якого з часом поступово зменшуються) та оксиди Cu_2O , CuO і ZnO . Кількісний вміст зазначених фазових складових варіюється в залежності від складу сплаву та умов окиснення. Процес повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відбувається за рівнянням: $2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x + \text{O}_2 \rightarrow 2(1-x)\text{CuO} + 2x\text{ZnO}$.

У цілому показано, що реакції окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відбуваються на реактивностатних центрах, які з часом активу-

Т а б л и ц я 3

Параметри параболічного росту шарів продуктів при ізотермічному окисненні порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$

Вміст Zn у вихідному сплаві, % ат.	630 °С		680 °С		730 °С	
	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$
5	125	150	290	50	560	40
10	100	470	240	140	500	90
15	55	800	165	260	440	115
20	45	1100	105	370	225	155
25	30	1450	80	520	185	175

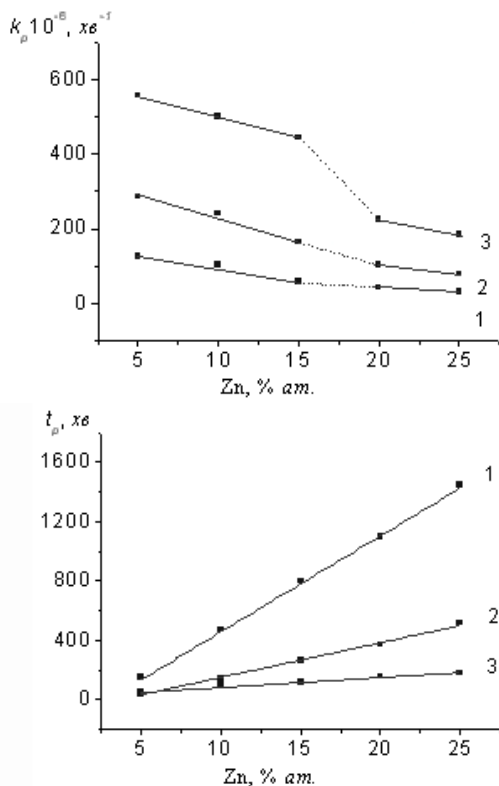


Рис. 6. Залежності значень параболічних констант окиснення k_p та часу t_p від вмісту цинку в твердому розчині $Cu_{1-x}Zn_x$: 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °C.

ються згідно з експоненційним законом (1). Характерною рисою цього процесу є те, що окиснення здійснюється не тільки з поверхні матеріалу, але, вірогідно, і в зоні внутрішнього окиснення, яка утворюється за рахунок дифузії кисню всередину зразка. Швидкість окиснення суттєво залежить від температури та від вмісту в твердому розчині цинку. Так, вплив шару продуктів окиснення зі збільшенням вмісту в сплаві цинку поступово зменшується (зменшуються і значення k_p). Це приводить до зростання констант швидкості окиснення k_2 за рахунок збільшення спроможності кисню досягти зони реакції. Тобто, якщо при окисненні порошків твердих розчинів $Cu_{1-x}Ga_x$ та $Cu_{1-x}Sn_x$ [6, 7] загальна константа швидкості окиснення із вмістом галію або олова при температурах 600—800 °C знижувалася експоненційно, то за рахунок впливу шару продуктів реакції та утворення зо-

ни внутрішнього окиснення загальна константа швидкості окиснення порошків твердого розчину $Cu_{1-x}Zn_x$ зменшується практично лінійно. Таким чином, добавки цинку знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді, але при вмісті більше 15 % ат. Zn процес окиснення литих сплавів $Cu_{1-x}Zn_x$ ініціюється збільшенням швидкості дифузії через шар продуктів реакції і може викликати спонтанне корозійне розтріскування, яке і притаманне холоднодеформованим латунним сплавам [2].

РЕЗЮМЕ. В інтервалі температур 630—730 °C досліджена кінетика ізотермічного окислення порошків твердого розчину $Cu_{1-x}Zn_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) і определены константи скорости их окисления в зависимости от температуры и содержания в сплаве цинка. Показано, что окисление осуществляется не только на поверхности материала, но, вероятно, и в зоне внутреннего окисления, которая образуется за счет диффузии кислорода внутрь образца. На скорость окисления существенно влияет слой продуктов окисления, состоящий из оксидов Cu_2O/CuO и ZnO .

SUMMARY. Kinetics of isothermal oxidation of the $Cu_{1-x}Zn_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) solid solution powders was studied at 630—730 °C. The oxidation rate was determined as a function of temperature and zinc content. It was shown, that oxidation process take place not only on the powder surface, but also, probably, into a zone of internal oxidation. Oxidation rates essentially depended by a layer of the oxidation products: Cu_2O/CuO and ZnO .

- Nowosielski R. // J. Materials Proc. Technology. -2001. -109, № 1-2. -P. 142—153.
- Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. Изд. 3-е доп. и перераб. -М: Металлургия, 1974.
- Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. "КФМ 97". - Львів, 1997. -С. 260—261.
- Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
- Robinson F.P.A., Shalit M. // Anti-Corrosion Methods and Materials. -1964. -11, № 4. -P. 11—14.
- Тимошенко М.В., Білявіна Н.М., Тимов Ю.О. та ін. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 75—80.
- Тимошенко М.В., Тимов Ю.О., Марків В.Я. // 36. тез. доп. XI Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". -Київ, 19-21 травня, 2010.

УДК 546.162 : 539.216.539.236

Е.В. Тимухин, А.А. Быков, В.Ф. Зинченко, С.Б. Мешкова

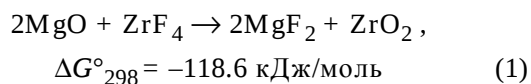
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$

Методами рентгеновского фазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, ИК- и люминесцентной спектроскопии изучена возможность использования легирующей двухкомпонентной добавки $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ для фторирования примеси MgO в материале для интерференционной оптики на основе MgF_2 . Установлен характер взаимодействия кислородсодержащей примеси в MgF_2 с компонентами добавки, который состоит в обменной реакции преимущественно MgO с ZrF_4 и, в меньшей степени, с EuF_3 , а также в окислительно-восстановительной реакции с образованием соединений Eu(II) . Последний из процессов резко усиливается при термическом испарении материала в вакууме. Установлено, что под действием легирующей добавки примесь MgO преимущественно переходит в MgF_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Фторид магния является базовым материалом, используемым в интерференционной оптике [1—3] для нанесения слоев с низкими значениями показателя преломления, прозрачных в широком спектральном диапазоне (от глубокого УФ до среднего ИК), обладающих незначительными коэффициентами рассеяния и весьма высокой климатической стойкостью в агрессивных средах. Основные недостатки пленкообразующего материала на основе MgF_2 обусловлены наличием в нем кислородсодержащих примесей, которые вызывают снижение механической прочности и оптической прозрачности получаемых покрытий, а также ухудшение технологичности процесса термического испарения в вакууме за счет активного взаимодействия примеси с материалом испарителя (Ta , Mo) [4—6].

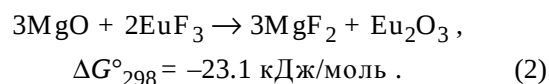
Ранее [7, 8] показана возможность применения EuF_3 в качестве фторирующей добавки. Недавно также установлено фторирующее действие системы $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ на MgO [9]. Под действием этих легирующих добавок эксплуатационные свойства материала на основе MgF_2 заметно улучшаются, однако он остается недостаточно технологичным в процессе термического испарения в вакууме из-за высокой активности продуктов связывания кислорода, а именно, оксофторидов европия (III).

В качестве альтернативы в настоящей работе рассмотрена система $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ эквимольного состава. В данной системе основным фторирующим агентом должен выступать ZrF_4 . В соответствии с термодинамическими расчетами обменная реакция MgO с ZrF_4 по схеме:

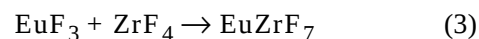


возможна уже при стандартных условиях и пред-

почтительнее реакции с участием EuF_3 :



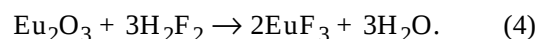
Введение EuF_3 в легирующую добавку необходимо для снижения летучести ZrF_4 за счет комплексобразования [10]:



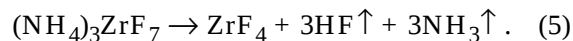
и соответствующего увеличения полноты протекания обменной реакции (1).

Важным преимуществом данной системы в качестве фторирующей добавки является возможность связывания оксидной примеси MgO в значительно менее активную по отношению к материалам испарителя форму ZrO_2 (см. уравнение (1)).

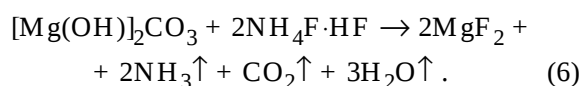
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходный образец EuF_3 получен фторированием Eu_2O_3 (х.ч.) с помощью концентрированной H_2F_2 (х.ч.):



Исходный образец ZrF_4 (ч.д.а.) дополнительно очищали нагреванием при 500°C с трехкратным избытком NH_4F (ч.д.а.); полученный фтороцирконат аммония разлагали в вакууме при температуре $800\text{—}850^\circ\text{C}$:



В качестве исходного фторида магния взят образец производства завода “Красный химик”, соответствующий ТУ ВЗ-610-84, полученный по схеме:



Наличие кислородсодержащих примесей в исходном образце MgF_2 , не прошедшем термообра-

ботку, в форме $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и, в меньшей степени, $[\text{MgOH}]_2\text{CO}_3$ подтверждено ИК-спектроскопией (характерные полосы поглощения, отнесенные к колебаниям связей Н–О–Н, О–Н и С=О) (рис. 1, кривая 1) [11] и спектроскопией диффузного отражения (ДО) в ближней ИК-области спектра (наличие полос обертонов колебаний гидроксильных групп). Термообработка в инертной атмосфере (900 °С, 5 ч, He) оказала существенное влияние на образец. В ИК-спектрах прокаленного образца наблюдается уменьшение интенсивности полос (вплоть до исчезновения) колебаний Н–О–Н, О–Н и С=О связей и фиксируются лишь колебания связей Mg–O и Mg–F (рис. 1, кривая 2). Методом рентгеновского фазового анализа (РФА)

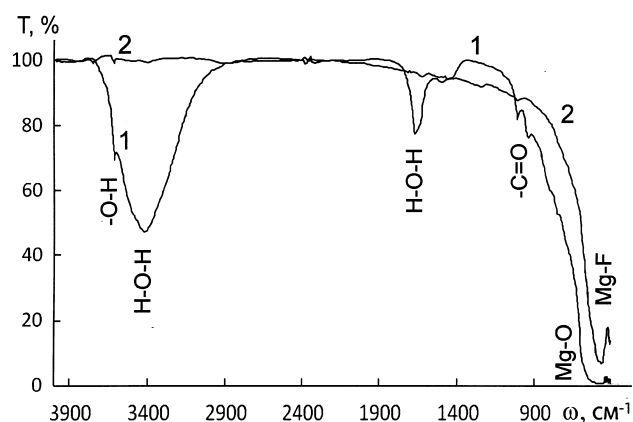


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов MgF_2 : 1 — исходный, производства завода "Красный химик"; 2 — прошедший температурную обработку (900 °С, 5 ч, He).

обнаружено значительное содержание фазы MgO в образце после термообработки. Также была зафиксирована потеря массы образца на уровне 4 % мас., исходя из чего рассчитано (порядка 10 % мас.) содержание MgO в прокаленном MgF_2 (в предположении, что в качестве кислородсодержащей примеси в исходном образце присутствует только $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Исходя из этого, для фторирования оксида магния к образцу MgF_2 добавлено 36 % мас. эквивалентной смеси EuF_3 — ZrF_4 .

Все исходные материалы тщательно растирали и прессовали в таблетки диаметром 20 мм и высотой 10–15 мм. Таблетки в алундовом тигле помещали в реактор из кварцевого стекла, который вакуумировали и заполняли инертным газом (He). Для удаления остаточной влаги и сорбированных продуктов смесь прокаливали в вакууме 5 ч при температуре 450–500 °С. Чтобы уменьшить испаре-

ние ZrF_4 ($T_{\text{исп}}$ 600 °С) [4, 5] до завершения взаимодействия, спекание проводили при температуре 700 °С на протяжении 5 ч в инертной атмосфере.

Фазовый состав продуктов идентифицировали методом РФА на автоматическом рентгеновском аппарате ДРОН-ЗУМ. Дифракционные спектры получали в непрерывном режиме съемки с применением CuK_α -излучения.

ИК-спектры пропускания снимали на спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu), с использованием образцов исследуемых материалов, запрессованных в матрицу KBr высокой чистоты.

Запись спектров ДО в координатах $F(R)=f(\lambda)$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка [7], проводили на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin–Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала не менее 3 мм относительно MgO как образца сравнения. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

Спектры люминесценции в области 400–670 нм регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО), снабженном фотоумножителем ФЭУ-79, в специальных кюветах для твердых образцов с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 1 мм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяли наиболее интенсивную линию ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2.

Испытание образцов путем термического (резистивного) испарения в вакууме проводили на установке ВУ-1А с использованием молибденовой лодочки в качестве испарителя при остаточном давлении — $3 \cdot 10^{-8}$ атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. По данным РФА образец 2 (таблица) системы $\text{MgF}_2(\text{MgO})$ — EuF_3 — ZrF_4 прошедший термообработку при 700 °С (He), содержал смесь фаз, из которых можно было четко выделить фазы фторида магния, трифторида европия, оксофторида европия (Eu_2OF_4). Других кислородсодержащих фаз, в том числе ZrO_2 , не обнаружено, что, возможно, связано с аморфизацией оксидов либо оксофторидов циркония. Наличие фазы оксофторида европия свидетельствует о частичном протекании обменного процесса по схеме (2) [12] и, видимо, связано с недостаточным количеством ZrF_4 для фторирования всего количества примеси MgO.

Подтверждением существенного уменьшения содержания (вплоть до полного исчезновения) MgO в исходном образце MgF_2 в результате фтори-

Условия синтеза и фазовый состав образцов системы $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$

Номер образца	Условия термообработки, °C (атм.)	Фазовый состав (сингония)
1	Механическая смесь $\text{MgF}_2(\text{MgO})$, $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$	MgF_2 (тетрагональная), MgO (кубическая), ZrF_4 (моноклинная), EuF_3 (орторомбическая)
2	Образец 1 спеченный (700 °C, 1 атм, He)	MgF_2 (тетрагональная), EuF_3 (орторомбическая), Eu_2OF_4 (тригональная)
3	Образец 2 после резистивного испарения в вакууме (~1300 °C, $3 \cdot 10^{-8}$ атм)	MgF_2 (тетрагональная), EuF_2 (кубическая), ZrO_2 (тетрагональная), EuMgF_4 (орторомбическая)

рования с помощью добавки $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ являются данные ИК-спектроскопии. Так, для образца 2 (таблица) наблюдается батохромный сдвиг края поглощения в области $1750\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), ана-

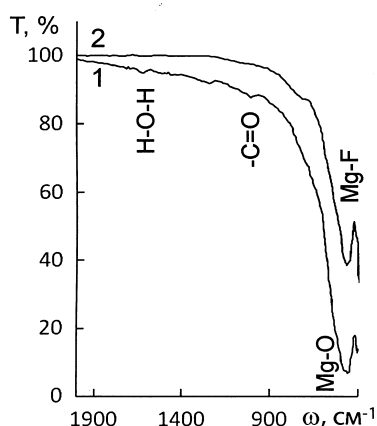
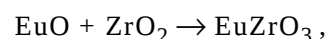
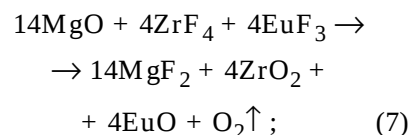


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов, прошедших температурную обработку: 1 — MgF_2 (900 °C, 5 ч, He); 2 — $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$ (700 °C, 5 ч, He).

логично описанному в работе [9]. Это, несомненно, связано с уменьшением интенсивности колебаний связей Mg—O за счет замены на связи Mg—F (в результате фторирования MgO и образования MgF_2).

На спектрах ДО в ближнем ИК-диапазоне образца, прошедшего термическую обработку (рис. 3, б), не наблюдается существенного искажения характерных полос поглощения EuF_3 [12], а лишь уменьшение их интенсивности, что свидетельствует о достаточно высоком содержании в нем фазы EuF_3 ; в то же время фаза оксофторида европия содержится в небольших количествах, что согласуется с данными РФА. Наличие фаз, содержащих Eu(III) , подтверждается и рядом полос (правда, весьма слабых) в спектре люминесценции в красной области спектра (590, 612 нм), соответствующих $4f\text{—}4f$ -переходам в ионе Eu^{3+} (рис. 3, в). Появление весьма интенсивной полосы поглощения в УФ-области спектра ДО ($\lambda_{\text{max}} \sim 360$ нм) образца 2 (рис. 2, а), а также наличие полосы в спектре люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{max}} \sim 490$ нм свидетельствует о появлении Eu(II) за счет образования связей Eu(II)—O^{2-} (рис. 2, в) [13]. Появление Eu(II) в изучаемой системе свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции; при этом термодинамически наиболее вероятной ($\Delta G^\circ_{298} = -13.9$ кДж/моль) является следующая схема процесса:



$$\Delta G^\circ_{298} = -69.9 \text{ кДж/моль}. \quad (8)$$

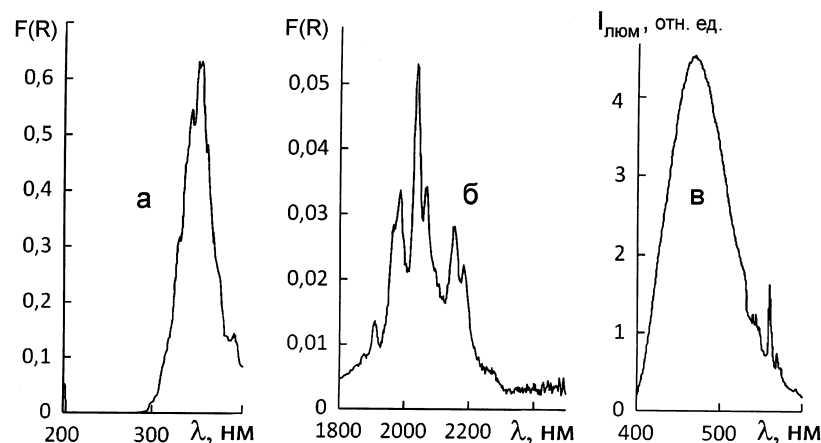


Рис. 3. Спектры диффузного отражения в УФ (а) и ближнем ИК (б) диапазонах спектра и спектр люминесценции в видимой области (в) образца $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$ после термообработки (образец 2).

Вероятно, образование цирконата европия (II) (EuZrO_3) [14] способствует протеканию реакции.

Изучение свойств остатка после резистивного испарения в вакууме (образец 3, таблица) показало наличие в нем, кроме фазы MgF_2 , фаз на основе EuF_2 (EuMgF_4), а также высокотемпературной фазы $\beta\text{-ZrO}_2$. Наличие фторидных фаз, содержащих Eu(II) , подтверждается высокоинтенсивной люминесценцией в голубой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ нм}$) (рис. 4). Возникновение фаз на основе

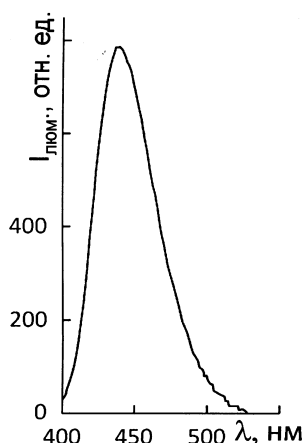
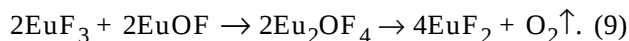


Рис. 4. Спектр люминесценции в видимой области спектра образца $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$ после резистивного испарения в вакууме (образец 3).

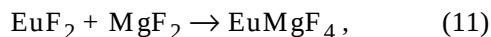
EuF_2 можно объяснить протеканием (в условиях высокотемпературной обработки в вакууме) реакций окисления-восстановления с участием оксофторида и фторида европия (III) [12, 15] по схеме:



Нельзя исключать участие в этом процессе и упоминавшегося ранее цирконата европия (II):



Образовавшийся при этом EuF_2 вступает во взаимодействие с MgF_2 с получением инконгруэнтно плавящегося соединения:



что доказано методом РФА (см. таблицу).

Таким образом, на основе термодинамического моделирования предположена и с помощью физико-химических методов показана возможность применения системы $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ в качестве эффективной добавки для фторирования примеси MgO и последующего связывания в инертную форму

(ZrO_2) кислорода, которая содержится в исходном материале MgF_2 , с целью его использования в интерференционной оптике. Данный подход позволяет надеяться на существенное улучшение оптических и эксплуатационных характеристик пленкообразующих материалов на основе фторидов металлов.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеновского фазового анализа, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ- і люмінесцентної спектроскопії вивчено можливість використання легуючої двокомпонентної добавки $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ для фторування домішки MgO в матеріалі для інтерференційної оптики на основі MgF_2 . Встановлено характер взаємодії кисневмісної домішки в MgF_2 з компонентами добавки, який полягає в обмінній реакції переважно MgO з ZrF_4 і, меншою мірою, з EuF_3 , а також в окисно-відновній реакції з утворенням сполук Eu(II) . Останній з процесів різко посилюється при термічному випаровуванні матеріалу у вакуумі. Встановлено, що під дією легуючої добавки домішка MgO переважно переходить у MgF_2 .

SUMMARY. By the methods of X-ray phase analysis, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy and luminescent spectroscopy it has been studied the possibility of use of the system $\text{ZrF}_4\text{—EuF}_3$ for fluoridation of the admixture of MgO to material for interference optics, MgF_2 . The character of interaction of the oxygen — containing admixture in MgF_2 and the components of the additive, which consists of exchange reaction between MgO with ZrF_4 and to less degree, with EuF_3 , and also of oxidation-reduction reaction resulting in Eu(II) compounds, is established. The last is sharply enhanced at the thermal evaporation of material in vacuum. Due to completely vanishing of MgO under the action of alloying additive it should be regarded as perspective one improvement of the properties of film-forming material based on MgF_2 .

1. *Springer Handbook of Lasers and Optics* / Ed. by F. Trager. -New-York: Springer Science+Business Media, 2007.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. by P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
3. *Справочник технолога-оптика* / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
4. Zinchenko V.F. // *J. Fluorine Chem.* -2010. -**131** (2). -P. 159—164.
5. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін. // Вісн. Укр. матеріалознавчого товариства. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
6. Dumas L., Chatillon C., Quesnel E. // *J. Crystal Growth.* -2001. -**222**. -P. 215—234.
7. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Тімухін Є.В. та ін. // *Фізика і хімія тв. тіла.* -2005. -**6**, № 3. -С. 442—447.

8. Тимухин С.В., Зинченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П. // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. Быков А.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 16—19.
10. Давидович Р.Л. // Журн. координац. химии. -1998. -**24**, № 11. С. 803—821.
11. Миронюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Челядин В.Л. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2009. -**10**, № 4. -С. 848—856.
12. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
13. Dorenbos J.P. // J. Luminescence. -2003. -**104**. -Р. 239—260.
14. Zong Y., Fujita K., Akamatsu H. et al. // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -Р. 168—172.
15. Зинченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефреюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

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

Поступила 23.07.2010

УДК 546.882'654:544.022

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, А.Г. Білоус

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НАТРІЙВМІСНИХ НІОБАТІВ ЛІТІЮ–ЛАНТАНУ

Отримано тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію в зразках має місце часткове розупорядкування структури. Йонна провідність при заміщенні йонів літію йонами натрію проходить через максимум. У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії йонів літію. Методом ЯМР ^7Li встановлено існування в структурі дослідженої системи йонів літію з різною мобільністю.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму завдяки їх високій провідності [1]. Високою провідністю по йонах Li^+ характеризуються системи зі структурою дефектного перовскиту: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [2—5], а також — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у їх структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирма прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР) [2—7].

Раніше [3, 5] було показано, що однією з основних причин зниження величини йонної провідності (σ) в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця — “пляшкового горла”, що утворене 4 прилеглими кисневими октаедрами). Розмір структурного каналу значною мірою залежить від радіуса йонів А — підгратки перовскиту. В роботах [9—12] було показано, що

часткове або повне заміщення йонів La^{+3} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$ Å) та (або) Li^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$ Å) у перовскитах йонами більшого радіусу — Sr^{+2} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$ Å) сприяє йонній провідності даних матеріалів.

При заміщенні йонів Li^+ йонами Na^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 1.02$ Å) у системі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскиту одержані цікаві результати [13—18]. Встановлено, що в даній системі при $y > 0.2$ механізм провідності має перколяційне обмеження — різке зменшення провідності при вказаній концентрації через блокування шляхів міграції літію йонами натрію. Методами нейтронної дифракції та ЯМР-спектроскопії було показано зміщення йонів Li^+ до центрів граней елементарної комірки і локалізацію йонів Na^+ і La^{+3} в А-положеннях [15, 16] та встановлено існування йонів літію з різною мобільністю [17, 18]. Подібні дослідження для ніобатів не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження структурних особливостей та йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$,

8. Тимухин С.В., Зинченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П. // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. Быков А.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 16—19.
10. Давидович Р.Л. // Журн. координац. химии. -1998. -**24**, № 11. С. 803—821.
11. Миронюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Челядин В.Л. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2009. -**10**, № 4. -С. 848—856.
12. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
13. Dorenbos J.P. // J. Luminescence. -2003. -**104**. -Р. 239—260.
14. Zong Y., Fujita K., Akamatsu H. et al. // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -Р. 168—172.
15. Зинченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефрешина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

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

Поступила 23.07.2010

УДК 546.882'654:544.022

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, А.Г. Білоус

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НАТРІЙВМІСНИХ НІОБАТІВ ЛІТІЮ–ЛАНТАНУ

Отримано тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію в зразках має місце часткове розупорядкування структури. Йонна провідність при заміщенні йонів літію йонами натрію проходить через максимум. У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії йонів літію. Методом ЯМР ^7Li встановлено існування в структурі дослідженої системи йонів літію з різною мобільністю.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму завдяки їх високій провідності [1]. Високою провідністю по йонах Li^+ характеризуються системи зі структурою дефектного перовскиту: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [2—5], а також — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у їх структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирма прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР) [2—7].

Раніше [3, 5] було показано, що однією з основних причин зниження величини йонної провідності (σ) в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця — “пляшкового горла”, що утворене 4 прилеглими кисневими октаедрами). Розмір структурного каналу значною мірою залежить від радіуса йонів А — підгратки перовскиту. В роботах [9—12] було показано, що

часткове або повне заміщення йонів La^{+3} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$ Å) та (або) Li^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$ Å) у перовскитах йонами більшого радіусу — Sr^{+2} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$ Å) сприяє йонній провідності даних матеріалів.

При заміщенні йонів Li^+ йонами Na^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 1.02$ Å) у системі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскиту одержані цікаві результати [13—18]. Встановлено, що в даній системі при $y > 0.2$ механізм провідності має перколяційне обмеження — різке зменшення провідності при вказаній концентрації через блокування шляхів міграції літію йонами натрію. Методами нейтронної дифракції та ЯМР-спектроскопії було показано зміщення йонів Li^+ до центрів граней елементарної комірки і локалізацію йонів Na^+ і La^{+3} в А-положеннях [15, 16] та встановлено існування йонів літію з різною мобільністю [17, 18]. Подібні дослідження для ніобатів не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження структурних особливостей та йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$,

0.43, 0.46, 0.48, 0.5) проводили методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували La_2O_3 марки LO-1, Nb_2O_5 ос.ч., Li_2CO_3 ос.ч., Na_2CO_3 ос.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [7, 8]. Зразки пресували в таблетки і обпалювали при температурі 970 К протягом 4 год (для запобігання втрат лужних елементів при температурній обробці, що було досліджено в [8]); далі, після помелу, обпалювали при 1320 К протягом 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вибромліні в середовищі етанолу і висушені зразки в якості пластифікатора вводився 5 %-й водний розчин ПВС. Спресовані зразки ($d = 14$ мм; $P = 80$ МПа/см) спікаються при температурах 1470—1550 К протягом 2 год.

Визначення фазового складу отриманих продуктів проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Параметри елементарної комірки визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані. Як базове наближення застосовували координати в структурі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Для вимірювання електрофізичних властивостей брали зразки діаметром 12 мм, товщиною 1 мм. В якості електродів використовували напилену електронно-променевим методом платину (0.5 мкм). Для проведення імпедансних досліджень у діапазоні 100 Гц—1 МГц використовували аналізатор імпедансу 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Визначення електричної еквівалентної схеми і значень її компонентів проводили за допомогою комп'ютерної програми Frequency Responce Analyser 4.7. Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^7Li записані на спектрометрі AVANCE 400 (Брукер, Німеччина) на частотах 155.51 і 105.84 МГц. Хімічний зсув резонуючих ліній наведено щодо сигналів $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+\text{Cl}^-$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Розрахунки структурних параметрів всіх досліджуваних матеріалів даної системи твердих розчинів $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, проведені з допомогою повнопрофільного аналізу Рітвельда, показали, що зі збільшенням у відбувається зростання параметрів та об'єму елементарної комірки (рис. 1). Це проходить у відповідності з правилом Вегарда через заміщення йонів літію йонами натрію, які мають більший йонний радіус.

Відомо, що в подібних системах концентрації-

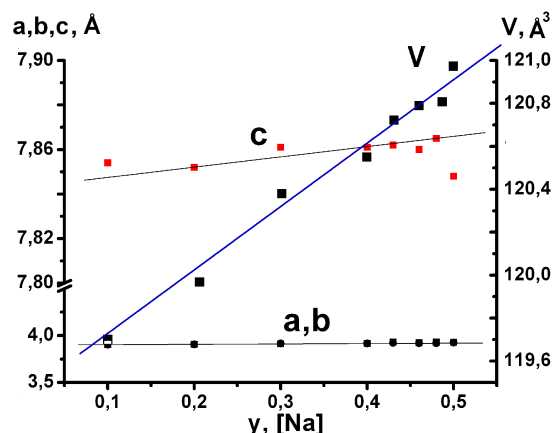


Рис. 1. Залежність об'єму та параметрів елементарної комірки системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ від концентрації натрію (y).

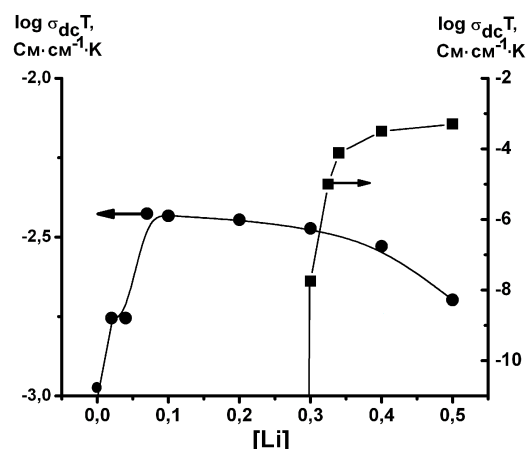


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності в залежності від концентрації літію $[\text{Li}]$ в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (●) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_6$ (■).

йна залежність літєвої провідності проходить через максимум [3, 5]. На рис. 2 представлені одержані на основі імпедансних даних концентраційні залежності сумарної йонної (в об'ємі та на границі зерен) провідності для твердих розчинів $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. При заміщенні літію на натрій у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ значення йонної провідності (σ) при 290 К зростало від $6.85 \cdot 10^{-6}$ до $1.28 \cdot 10^{-5}$ См·см $^{-1}$ при $y = 0$ і 0.43 відповідно. Подальше збільшення вмісту натрію ($y > 0.43$) приводило до різкого зниження величини σ . Ми вважаємо, що однією з причин цього є збільшення розмірів каналів міграції і відповідно зменшення енергії активації. З іншого боку, збільшення концентрації Na приводить до зменшення кон-

центрації носіїв заряду (літію), і, отже, до зниження провідності. У результаті цих двох конкуруючих ефектів величина літієвої провідності зі збільшенням y проходить через максимум.

Зразки $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ з низьким значенням вмісту натрію ($y < 0.2$) мають провідність близько 10^{-3} См/см при 300 К (рис. 2). Вражаючим результатом є різке зменшення провідності при кімнатній температурі до 10^{-8} См/см для зразка з $y=0.2$. При подальшому збільшенні вмісту натрію провідність при кімнатній температурі була менше 10^{-10} См/см, що було експериментальною межею в даній роботі.

Оскільки у досліджуваній системі є йони літію з різним ближнім оточенням (позиції літію в площинах $z=0$ і $1/2$), то провідність літію у цих площинах, очевидно, повинна відрізнятися, що можна виявити з допомогою ЯМР-досліджень. Спектри ^7Li ЯМР-зразків системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, отримані при обертанні зразка навколо “магічного” кута, підтверджують це припущення. Оскільки ядерний спин ^7Li $I = 3/2$, спектри формуються центральним ($-1/2, 1/2$) і двома сателітними ($1/2, 3/2$) і ($-1/2, -3/2$) переходами. Ці переходи модулюються розміщеними на однакових відстанях смугами. ЯМР-спектр більш мобільного літію формується більш інтенсивною центральною лінією, а менш мобільного літію — сателітними переходами. З рис. 3, а видно, що із зростанням y інтенсивність переходів, пов'язаних з локалізованим рухом йонів літію, зменшується. Це вказує на збільшення частки більш мобільного літію у збагачених натрієм зразках. Дані відносно системи титанатів літію–лантану (рис. 3, б) свідчать про відмінність від системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, яка полягає в тому, що для зразків з більшим вмістом Li кількість мобільних йонів Li максимальна, а інтенсивність сателітних переходів мінімальна. З ростом вмісту натрію інтенсивність переходів, пов'язаних з локалізованими лужними йонами, зростає. Цей факт дозволяє припустити, що при збільшенні y в твердих розчинах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

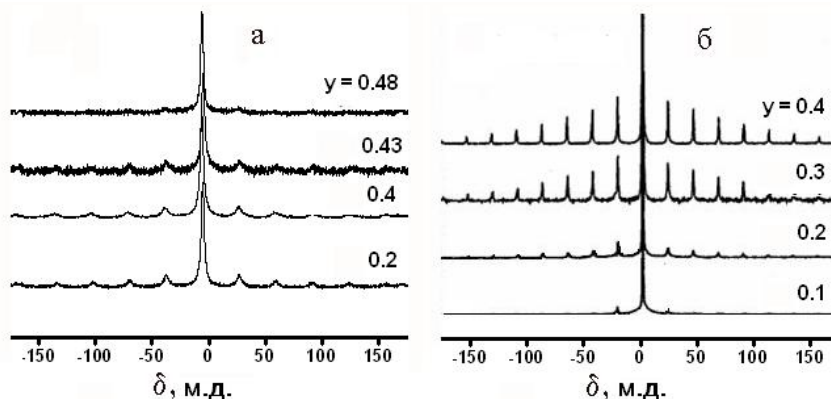


Рис. 3. ЯМР-спектри ^7Li при обертанні зразка навколо “магічного” кута в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (а) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_6$ (б).

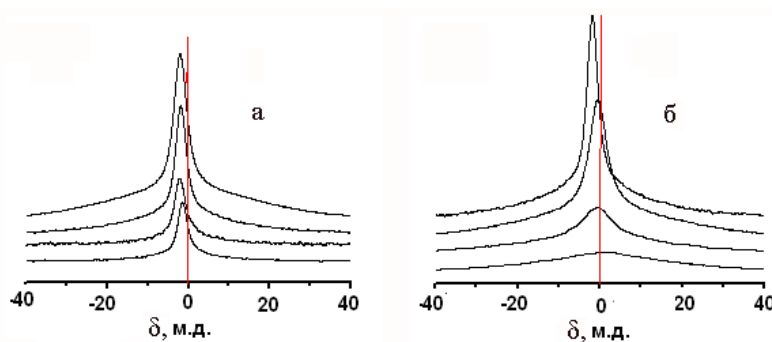


Рис. 4. Спектри ЯМР ^7Li системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$: залежності хімічного зсуву δ при різних y , $T=350$ К (а) і різних температурах, $y=0.3$ (б).

літій займає одні й ті ж структурні позиції, а змінюється лише кількість мобільних йонів Li^+ .

Були одержані спектри ЯМР на ядрах ^7Li зразків у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ у залежності від температури (рис. 4, а, $T=350$ К) і концентрації натрію (рис. 4, б). Зміщення хімічного зсуву ліній (δ) в область сильного поля при збільшенні y вказує на посилення дії результуючого поля йонів ближнього оточення, тобто на більшу екранованість ядер літію. Також при зростанні температури спостерігається звуження ліній, що вказує на збільшення частки більш мобільного літію.

Результати досліджень йонної провідності в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ показали, що високі значення σ (10^{-3} – 10^{-4} См·см $^{-1}$ при 300 К) вказаних матеріалів пояснюються особливостями кристалічної структури дефектного перовскиту — наявністю вакансій та структурних каналів міграції мобільних йонів літію. Одними з кристалохімічних відмінностей структури титанатів і ніобатів є значно більша кількість вакансій та їх впорядкування у випадку Nb-систем. Вказані

відмінності спричиняють різну природу йонного транспорту в досліджуваних системах. Відсутність перколяційного обмеження провідності в ніобатах можна пояснити присутністю в кристалічній ґратці даних систем повністю вакантних шарів, вільних від блокуючих йонний транспорт йонів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у роботі показано, що у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні утворюються тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту. Присутність у досліджуваній системі йонів літію з різною мобільністю може бути пов'язано з наявністю в даній системі нееквівалентних кристалографічних площин. У концентраційному діапазоні до $y=0.43$ спостерігається ріст йонної провідності, який пояснюється збільшенням розмірів каналів міграції та зниженням енергії активації йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на відміну від $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, не спостерігається перколяційний механізм провідності, що можна пояснити присутністю в кристалічній ґратці ніобатів повністю вакантних шарів, вільних від блокуючих йонний транспорт йонів лантану.

РЕЗЮМЕ. Получены твердые растворы со структурой дефектного перовскита в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, что при увеличении содержания натрия в образцах происходит частичное разупорядочение структуры. Перколяционный механизм диффузии ионов лития в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия проходит через максимум.

SUMMARY. The solid solutions have received in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ at $0 < y \leq 0.5$ with the structure defective perovskite. It is shown that increasing the sodium content in the samples is partially disordered structure. Percolation mechanism of diffusion of lithium ions in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

is not observed. Ionic conductivity of the substitution of lithium ions with sodium ions pass through a maximum.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // Scientific highlights Chemistry and structure. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.П. и др. Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Вест А. Химия твердого тела: Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
9. Itoh M., Inaguma Y., Jung W. et al. // Solid State Ionics. -1995. -**70/71**. -P. 203—207.
10. Thangadura V.I., Shukla A.K., Gopalakrishn J. // Chem. Mater. -1999. -**11**. -P. 835—839.
11. Watanabe H, Kuwano J. // J. Power Sourc. -1997. -**68**. -P. 421—426.
12. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
13. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // Chem. Mater. -2002. -**14**, № 12. -P. 5148—5152.
14. Sanz J., Alonso J., Varez A. et al. // The Institute Laue-Langevin. Annual Report. -2002. -P. 34—35.
15. Sanz J., Rivera A., Leon C. et al. // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
16. Herrero C., Varez A., Rivera A. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 8. -P. 3262—3268.
17. Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
18. Jimene R., Rivera A., Varez A., Sanz J. // Solid State Ionics. -2009. -**180**, № 26. -P. 1362—1371.
19. Nalbandyan V.B., Shukaev I.A. // Zhurn. Neorg. Khim. -1989. -**34**. -P. 793—795.

УДК 532.783:541.48

В.М. Асаула, Т.А. Мирна, Г.Г. Яремчук, А.С. Толочко

МЕЗОМОРФНІ І СКЛОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ГОМОЛОГІЧНОГО РЯДУ АЛКАНОАТІВ КАДМІЮ

Методами диференційного термічного аналізу, поляризаційної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії і малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення мезоморфних та структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$. Встановлено, що алканоати кадмію є мезогенними сполуками і можуть бути перспективними для створення рідкокристалічних композитів і мезоморфних стекол.

Алканоати металів належать до великої групи металорганічних сполук. Серед них окремою групою виділяються йонні металомезогени, до яких відносяться алканоати металів від гексаноату до октадеканоату. Вони привертають увагу такими властивостями, як поліморфізм, термотропний чи ліотропний мезоморфізм. Мезоморфні алканоати металів є перспективними середовищами для одержання наночастинок різної природи та мають цінні нелінійно-оптичні та електрофізичні властивості [1]. На сьогоднішній день систематично вивчено гомологічні серії алканоатів свинцю, цинку та алканоати деяких перехідних металів [2–5]. Однак щодо алканоатів кадмію систематичного дослідження проведено не було.

У даній роботі вперше було синтезовано і вивчено гомологічну серію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$. Проведено дослідження термічної поведінки синтезованих солей, а також їх характеристикацію методами ІЧ-спектроскопії та малокутового рентгенівського розсіювання.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Капронат кадмію одержували методом метатезису при додаванні до насиченого спиртового розчину капронату калію насиченого водного розчину кадмій нітрату, при цьому в осад випадав нітрат калію, який надалі відфільтровували. Для одержання капронату кадмію упарювали маточний розчин до випадання кристалів. Потім одержаний продукт промивали великою кількістю бідистиляту для видалення можливих залишків нітрату калію. Інші алканоати були одержані безпосереднім осадженням із водних розчинів відповідних алканоатів калію при додаванні до них водного розчину нітрату кадмію. Потім одержаний продукт промивали великою кількістю бідистиляту для видалення можливих залишків нітрату ка-

лію. Солі перекристалізовували із бензолу і сушили у вакуумній нагрівальній шафі при 85°C протягом 8 год. Всі солі — порошки білого кольору.

Термічну фазову поведінку синтезованих солей вивчали методами політермічної поляризаційної мікроскопії та диференційного термічного аналізу. Використовували поляризаційний мікроскоп Амплівал із нагрівним столиком для ідентифікації можливої мезофази, а також дериватограф Паулік–Паулік–Ердей Q-1500 D (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою (стандартна речовина Al_2O_3 , швидкість нагріву $2.5^\circ\text{C}/\text{хв}$) для оцінки температур фазових переходів.

Встановлено, що капронат і стеарат кадмію плавляться без утворення рідких кристалів при 146 і 105°C відповідно. Деканоат кадмію проявляє монотропний мезоморфізм, тобто утворює рідкі кристали при охолодженні при 84°C , тобто нижче температури плавлення (98°C). Каприлат, лаурат, міристат і пальмітат кадмію плавляться з утворенням рідкокристалічної фази типу смектика А при температурах 98 , 100 , 102 і 115°C відповідно. Температури просвітлення мезофази для вищевказаних мезоморфних алканоатів кадмію становлять 165 , 102 , 118 і 138°C відповідно. На основі отриманих даних було встановлено експериментальну залежність температур плавлення і просвітлення від довжини алканоат-йона (рис. 1).

ІЧ-спектри одержаних солей записували на спектрометрі Specord M-80 в інтервалі частот 400 — 4000 см^{-1} з використанням методики запресовки речовин в таблетки з KBr. В табл. 1 подано значення частот симетричних і асиметричних валентних коливань карбоксильної групи $\nu(\text{COO}^-)$ і $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$, а також частоти деформаційних $\delta(\text{COO}^-)$ та маятникових $\tau(\text{CH}_2)$ коливань для вивчених солей. Як видно, для цих коливань спосте-

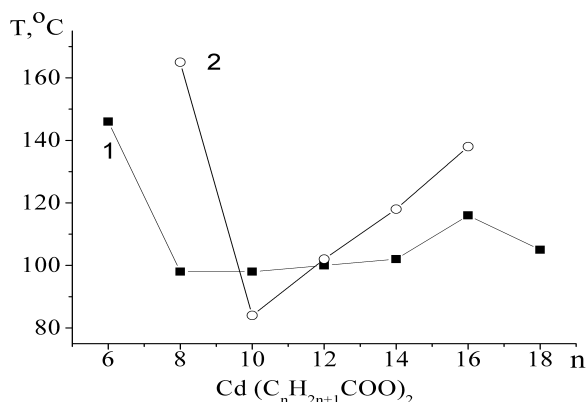


Рис. 1. Графіки залежності температур плавлення (1) та просвітлення мезофази (2) від довжини (n) алканоат-йона $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$.

рігається невеликий зсув частот у залежності від довжини алканоат-йона.

Згідно з даними робіт [6, 7], характер взаємодії між катіонами металів і карбоксильною групою алканоат-аніона можна оцінити по величині різниці між частотами симетричних і асиметричних валентних коливань карбоксильної групи ($\Delta\nu = \nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{c}}(\text{COO}^-)$). Так, для алканоатів металів з переважаючим йонним характером катіон-аніонної взаємодії $\Delta\nu \approx 150 \text{ cm}^{-1}$. Якщо алканоат-аніон виступає як бідентатний хелатний ліганд, то значення $\Delta\nu$ стає значно меншим, ніж 150 cm^{-1} ($70\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$). Про монодентатність алканоат-аніона свідчать значення $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$.

З одержаних даних (табл. 1) випливає, що алканоат-аніон виступає переважно в ролі бідентатного хелатного ліганда із великим вкладом йонної

Значення частот (ν , cm^{-1}) характеристичних смуг поглинання * в ІЧ-спектрах гомологічного ряду алканоатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$

Сполука	$\nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{c}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	1552	1420	132
$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	1575, 1545	1420	155, 125
$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	1574, 1540	1419	155, 121
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	1575, 1540	1420	155, 120
$\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$	1575, 1546	1426	149, 120
$\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$	1570	1430	140
$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	1550	1430	120

* $\nu(\text{CH}_2) = 725$, $\delta(\text{COO}^-) = 625 \text{ cm}^{-1}$.

катіон-аніонної взаємодії. При цьому варто відзначити, що смуга поглинання $\nu_{\text{ac}}(\text{COO}^-)$ для кількох членів гомологічного ряду розщеплена на кілька компонент, що відображає нееквівалентність положень алканоат-йонів у кристалічних ґратках цих солей. Встановлений тип взаємодії катіона металу з лігандом з утворенням місткових метал-кисневих зв'язків свідчить про мезогенність вивчених сполук, тобто їх здатність утворювати мезофазу при власному плавленні чи розчиненні в мезофазах інших алканоатів без її руйнування [1].

З метою вивчення мезоморфних та склоутворюючих властивостей синтезованих нами алканоатів кадмію було застосовано метод малокутового рентгенівського розсіювання, що є одним із найінформативніших методів для ідентифікації рідкокристалічних фаз і дозволяє однозначно визначити наявність та тип рідкокристалічного упорядкування і локальне структурування розплаву. Експерименти проводили на приладі Амур із джерелом випромінювання CuK_α і Ni-фільтром.

Досліджувані сполуки у вигляді порошку поміщали в тонкостінні ліндемівські капіляри для рентгенівського аналізу діаметром 0.7 мм, які потім монтували в пічку з лавсановими вікнами для проходження рентгенівських променів. Температура вимірювалась з допомогою термопари мідь-константан з точністю 0.1°C . Рентгенівські вимірювання для полідоменних неорієнтованих зразків виконували як при нагріванні, так і в режимі охолодження. Для обробки експериментальних результатів, введення поправок на висоту і ширину рентгенівського пучка та розрахунку структурних параметрів використовували програмний комплекс ATSAS 2.2 [8].

Методом малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 15, 17$, у режимі нагрівання і охолодження. Графіки температурної залежності бішарової відстані $d(T)$ дозволяють визначити температури фазових переходів кристал—кристал, кристал—рідкий кристал, рідкий кристал—ізоотроп, кристал—ізоотроп, а також встановити здатність до склоутворення.

На рис. 2 наведено рентгенограму каприлату кадмію для кристалу і мезофази. Положення та інтенсивність піка малокутового розсіювання вище температури плавлення каприлату кадмію підтверджує наявність рідкокристалічного впорядкування в розплаві. Аналогічні рентгенограми були оде-

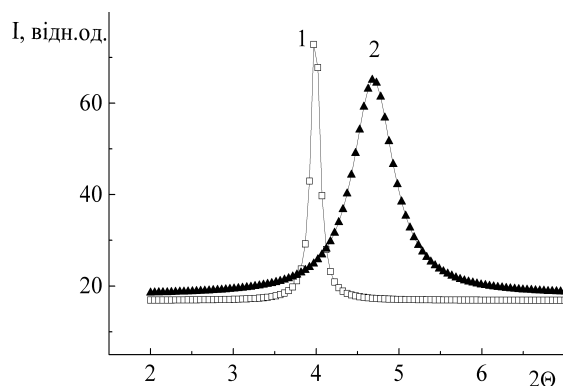


Рис. 2. Рентгенограма каприлату кадмію в області малих кутів: 1 — кристалічна фаза (95 °C); 2 — рідкокристалічна фаза типу смектик А (100 °C).

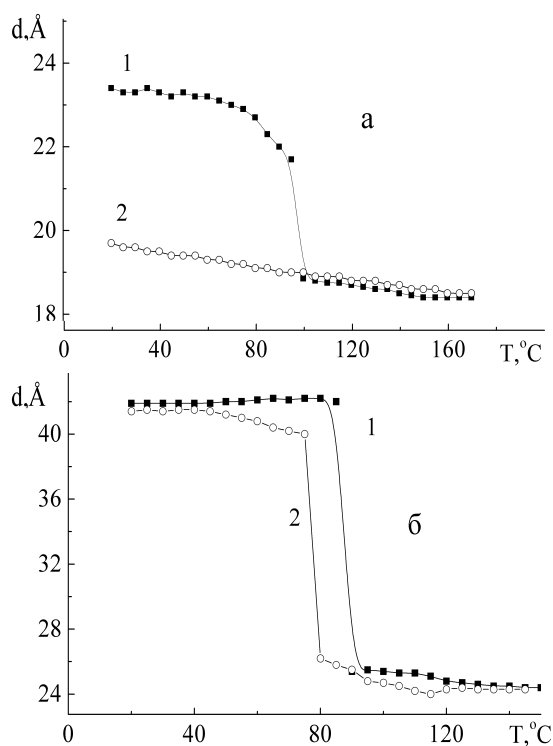


Рис. 3. Графіки температурної залежності бішарової відстані $d(T)$ для каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ (а) і міристату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$ (б): 1 — нагрівання; 2 — охолодження.

ржані і для інших алканоатів кадмію — каприлату, деканоату, лаурату, міристату та пальмітату, що однозначно свідчить про утворення ними рідкокристалічної смектичної фази А. Капронат та стеарат кадмію плавляться без утворення мезофази, але згідно з правилом йонної мезогенності [1] капронат кадмію є потенційно мезоморфним,

тобто його мезоморфність може проявлятися в сумішах, що ми і спостерігали в попередніх експериментах [9].

У режимі нагрівання та охолодження були одержані температурні залежності бішарової відстані для синтезованих алканоатів кадмію. Для прикладу на рис. 3 представлено графіки температурної залежності бішарової відстані $d(T)$ для окремих алканоатів кадмію, один з яких при охолодженні стеклується (каприлат кадмію), а інший кристалізується (міристат кадмію). З ростом температури відбувається зменшення товщини бішарової відстані алканоатів кадмію, а при плавленні спостерігається її стрибкоподібне падіння. Зменшення товщини катіон-аніонного бішару при переході із кристалу в мезофазу свідчить про деяке розупорядкування аліфатичних ланцюгів алканоат-аніонів та про втрату ними транс-конформації. Для алканоатів кадмію, які стеклується, при охолодженні товщина бішару практично не зменшується або спостерігається її незначне поступове збільшення. При кристалізації алканоатів кадмію відбувається стрибкоподібне зростання бішарової відстані.

Візуальним спостереженням та рентгенівським дослідженням встановлено, що при переохолодженні капронату, каприлату та деканоату кадмію утворюється стабільне в часі мезоморфне скло.

Отже, методами диференційного термічного аналізу, поляризаційної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії і малокутового рентгенівського розсіювання проведено вивчення мезоморфних та структурних характеристик гомологічного ряду алканоатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$. Встановлено, що всі синтезовані солі, крім капронату та стеарату кадмію, мають рідкокристалічну фазу типу смектик А з широким температурним інтервалом існування, причому нижчі гомологи здатні утворювати мезоморфне скло, що зумовлює їх використання в якості матриць для створення нанокомпозитних матеріалів з наночастинками напівпровідникових халькогенідів кадмію [9].

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного аналізу, поляризационной микроскопии, ИК-спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеивания проведено изучение мезоморфных и структурных характеристик гомологического ряда алканоатов кадмия $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, где $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$. Установлено, что алканоаты кадмия являются мезогенными соединениями и могут быть перспективными при создании жидкокристаллических композитов и мезоморфных стекол.

SUMMARY. Mesomorphic and structures characteristic of homologous series of cadmium alcanates have been studied by differential thermal analysis, polythermal polarizing microscopy, IR-spectroscopy and small angle X-ray scattering. It has been established that cadmium alcanates are mesogenic compounds and will be perspective for generation liquid-crystalline composites and mesomorphic glassies.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers K.R. Seddon, S.V. Volkov. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Taylor Richard A., Ellis. Henry A.* // Spectrochim. Acta Pt A. -2007. -**68**. -P. 99.
3. *Taylor Richard A., Ellis Henry A., Maragh Paul T.*

- et al.* // J. Molecular Structure. -2006. -**787**. -P. 113.
4. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I. et al.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**, № 3. -P. 431—441.
5. *Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S.O. et al.* // Thermochim. Acta. -1978. -**24**, № 1. -P. 89.
6. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
7. *Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А.* // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -**20**, № 1. -С. 11—15.
8. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // Appl. Cryst. -2003. -**36**. -P. 1277.
9. *Asaula V., Mirnaya T., Volkov S.* // 23rd Int. Liquid Crystal Conf. (ILCC-2010), 11–16 July. -Krakow, Poland, 2010. -P. 766.

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

Надійшла 06.12.2010

УДК 661.183.1.12.18

**С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко,
Х. Буждакова, С.И. Трофименко**

ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗНОГО СОСТАВА, ИХ СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Синтезированы экспериментальные образцы новых гибридных сорбентов разного состава на основе донных осадков Черного моря с низким содержанием (1—4 %) углей различного происхождения и химической природы поверхности. Найдено влияние состава гибридных материалов на величины их удельной поверхности, сорбции метиленового голубого, иода и энергии активации адсорбции. Изучены их структурно-сорбционные характеристики, на основании которых рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей. Показано, что эти величины изменяются в пределах 2.09—2.74 и мало чем отличаются от фрактальных размерностей природных глинистых минералов.

ВВЕДЕНИЕ. Основная цель исследования состояла в разработке новых аппликационных сорбционных материалов на основе дешевого и доступного природного сырья — минеральных донных осадков (ДО) Черного моря и специально модифицированных углей различного происхождения.

В данной работе проведено изучение структурных, фрактальных характеристик и сорбционных свойств исходных компонентов и полученных из них экспериментальных образцов комбинированных материалов с варьированием состава и соотношения составляющих с целью регулирования конечных свойств синтезированных новых гибридных материалов.

Создание эффективных, конкурентоспособных композиций из минеральных и биологических комплексов морских донных отложений является актуальным и перспективным [1—3].

Ранее [4—7] были проведены исследования природных минеральных донных отложений Черного моря, изучения минерального, химического состава, их структурно-сорбционных, бактерицидных свойств, а также способов сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, органических красителей исследуемыми ДО в сравнении с активными углями и некоторыми глинистыми сорбентами. В работе [8] был сделан вывод о возможности комбинированного использования донных оса-

© С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Х. Буждакова, С.И. Трофименко, 2011

дков в смеси с углями из природного сырья (из дробленной фруктовой косточки, именуемый нами далее как КАУ — разработка ИСПЭ НАНУ) и предлагаемых в качестве лечебных препаратов, бактерицидных средств [8], необходимых для детоксикации организма от органических загрязнителей [4], токсических металлов [7], при водоочистке и т.п. [8].

Действительно, первые поисковые опыты, проведенные в работе [8], показали целесообразность и необходимость создания подобных композиционных сорбентов (КС). Следует отметить, что эти композиты были созданы по аналогии с синтезированными и изученными нами препаратами Ультрасорб [9] и Карбоксикам [10]. Предполагается их использование прежде всего в качестве эффективных аппликационных материалов.

Как справедливо было отмечено в работе [11], среди разработок отечественной сорбционной терапии — уникальные аппликационные сорбенты для лечения ран и ожогов. Аппликационная сорбция — вид сорбционной детоксикации [12], ускоряющий заживление ран и восстановление целостности кожи и слизистых оболочек путем сорбционного извлечения токсинов из ран. Интенсивность регенеративных процессов, а, следовательно, и скорость лечения во многом зависит от быстроты поглощения некротических веществ. Последнее прежде всего определяется физико-химическими свойствами самого аппликационного материала, его структурными характеристиками и сорбционной способностью по отношению к выделяемым продуктам.

Для оценки поглотительной способности, например, активных углей, предназначенных в качестве энтеросорбентов, аппликационных материалов, важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ($M \sim 1000$) на исследованных поглотителях [12]. Действительно, в настоящее время известно много методов испытания активных углей (АУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В зависимости от области практического применения АУ их адсорбционную способность испытывают в отношении самых различных веществ: красителей, особенно метиленового голубого, иода, ароматических (фенол, бензойная кислота) и алифатических (жирные кислоты) соединений и др. [13].

В качестве таковых в работе использовали водный раствор метиленового голубого (МГ) и иода. Сорбцию МГ ($M=320$ а.е.) находили по мето-

дике [13] путем периодического взбалтывания навески (обычно $m=0.25$ г) высушенного при 100°C образца сорбента в течение 4 ч с растворами МГ (объем раствора $V=25$ мл, исходная концентрация МГ $C_0=1.5$ г/л). Концентрацию МГ определяли фотокалориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на фотокалориметре КФК-3.

При определении сорбции иода, согласно работе [14], сорбент взбалтывали с 0.1 н. раствором иода ($m=0.25$ г, $V=25$ мл) в течение 4 ч. Равновесную концентрацию I_2 устанавливали титрованием стандартным раствором тиосульфата с использованием крахмала в качестве индикатора [14].

Поскольку сорбенты, связывающие различные вредные вещества, в принципе не должны влиять на общий минеральный баланс, для возможной коррекции солевого микроэлементного состава организма в данном исследовании была использована окисленная модификация [15] угля из дробленной фруктовой косточки КАУ- катионообменника, содержащая в определенных количествах жизненно важные катионы K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . В работе [8] подробно описаны методы приготовления ионных форм угля КАУ.

Помимо угля КАУ, впервые были исследованы углеродные сорбенты из дробленного кокосового ореха 607-С (Chemviron, Бельгия), названные нами Chemviron_{акт}, а также специально обработанные в жидкой фазе 25 %-й HNO_3 окисленные модификации (Chemviron_{окисл}) [15].

Для заведомого улучшения (регулирования) поглотительной способности исследуемых композиционных материалов было осуществлено дополнительное активирование угля Chemviron по специально разработанной методике (Chemviron_{мезопор}).

На основе полученных четырех модифицированных разными способами углей (табл. 1) различного происхождения и химической природы поверхности были получены 12 гибридных (КС-16—КС-27) углеродно-минеральных материалов (названные нами как Карбодон, см. также [8, 16, 17]), массовое соотношение углеродной и минеральной компонент в которых составляло 1:25, 1:50 и 1:100 соответственно (4, 2 и 1 % угля, табл. 2). Для их получения уголь тщательно перемешивали с донным осадком в выбранном соотношении и измельчали в диспергаторе, просеивали на сите с размером отверстий 0.1 мм.

В предыдущих наших исследованиях [8, 16—18] изучались КС с различным содержанием одного и того же угля КАУ_м (соотношение уголь : ДО

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов

Исходный сорбент	Влаж- ность, %	A _{NaOH}	A _{HCl}	A _{МГ} , мг/г	A _{I₂} , %	W _s	V _{ми}	V _{ме}	S _{ми} *	S _{БЭТ}	A _{N₂} , см ³ /г	r, Å
		мм/г				см ³ /г			м ² /г			
Chemviron _{акт}	10.6	0.0	0.4	130	74	0.45	0.469	0.07	1150	1190	340	9
Chemviron _{окисл}	—	1.8	0.4	77	47	0.35	0.452	0.07	1110	1170	340	9
Chemviron _{акт.мезопор}	—			315	88	1.00	0.396	1.33	960*	1270	1075	27
КАУ _м **	14.9	—	—	244	60	0.40	0.293	0.28	580	710	380	13
ДО	52.7	0.0	3.6	126	3.8	0.08	0.001	0.09	1.0	30	56	6

* $S_{me} = 314 \text{ м}^2/\text{г}$; ** КАУ_м — КАУ в К, Mg, Zn, Cu-форме.

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные свойства композиционных сорбентов (КС) различного состава и соотношения компонентов

Компо- зит	Состав	C, %	A _{МГ} , мг/г	A _{I₂} , %	V _s	V _{ми}	S _{ми}	S _{БЭТ}	A _{N₂} , см ³ /г	r, Å	
					см ³ /г		м ² /г				
КС-16	КАУ _м + ДО	4	152	7.6	0.08	0.018	30	70	48	19	
КС-17		2	132	5.1	0.08	0.006	30	40	48	39	
КС-18		1	131	5.1	0.07	0.004	8	40	44	34	
КС-19		Chemviron _{акт} + ДО	4	131	6.4	0.09	0.028	26	90	66	22
КС-20			2	119	5.1	0.08	0.013	33	60	56	24
КС-21	1		112	5.1	0.07	0.007	20	40	46	40	
КС-22	Chemviron _{окисл} + ДО	4	125	14.0	0.09	0.032	80	100	56	15	
КС-23		2	117	7.6	0.08	0.014	30	60	48	23	
КС-24		1	112	5.1	0.07	0.004	10	40	44	41	
КС-25	Chemviron _{мезопор} + ДО	4	162	14.0	0.14	0.024	60	100	76	23	
КС-26		2	139	10.2	0.11	0.014	55	70	50	23	
КС-27		1	136	5.1	0.10	0.007	16	50	52	33	

было от 1:1 до 1:500). Поскольку проведенные в УКРНИИ курортологии и медицинской реабилитации МЗ Украины испытания физиологической активности многих из этих КС показали перспективность использования КС с низким содержанием углеродной составляющей, в данной работе и были выбраны соответствующие соотношения угля к донным осадкам (не более 4 % угля). Кроме того, расширился спектр используемых в КС углей — различного происхождения, разной химической природы поверхности и с отличающимися показателями пористой структуры (Chemviron_{акт} и Chemviron_{мезопор}).

Поскольку характеристика пористой структуры дает возможность прогнозировать эффектив-

ность сорбента в реальных условиях, для решения задач конкретной сорбционной технологии нами были изучены общепринятыми методами [19] структурно-сорбционные характеристики как исходных компонентов (КАУ, Chemviron, ДО), так и готового композиционного материала Карбодон на их основе.

На высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 2200Е получали изотермы низкотемпературной (77 К) сорбции и десорбции азота на исследуемых сорбентах (рис. 1, а). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t -метод использовали для оценки объема микро- (V_{mi}) и мезопор (V_{me}), а также их поверхности (S_{mi} и S_{me}). Распределение пор по радиусам рас-

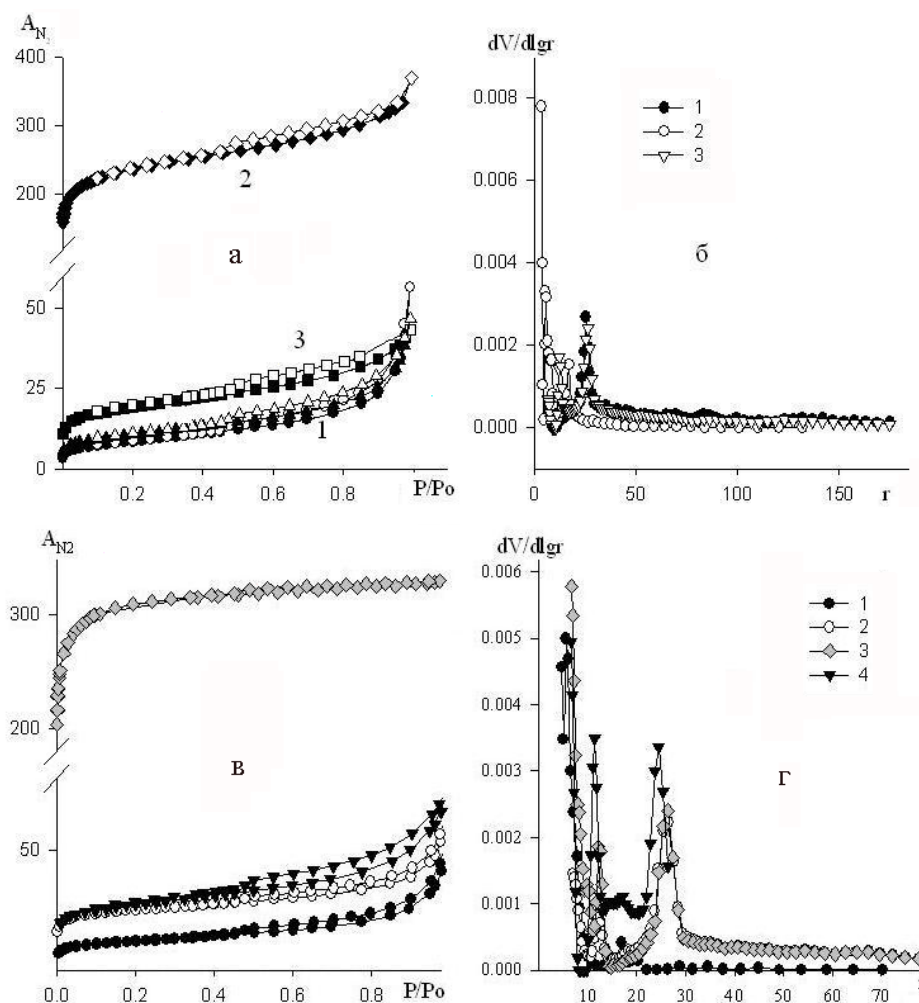


Рис. 1. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , см³/г) азота (а, в) и распределение пор $dV/dlgr$ по радиусам (r , Å) (б, г) на различных сорбентах: 1 — донные осадки; 2 — уголь КАУ_м; 3 — КС-18 (4 % С) (а, б); 1 — Chemviron_{акт}, 2 — КС-21 (1 % Chemviron_{акт}), 3 — КС-19 (4 % Chemviron_{акт}), 4 — КС-25 (4 % Chemviron_{мезопор}) (в, г). P/P_0 — относительное давление.

считывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT) (рис. 1, б).

Следует отметить, что АУ характеризуются развитой полидисперсной структурой [15]. Специальными синтезами могут быть получены образцы и с узким распределением пор по радиусам.

Наиболее мелкие поры адсорбентов — микропоры — соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор энергии адсорбции в микропорах значительно повышены. Специфической особенностью, обязанной дисперсионным силам физической адсорбции га-

зов и паров в микропорах углеродных сорбентов, является тесная связь адсорбции со структурными параметрами микропор.

По результатам адсорбции азота на исследуемых образцах (табл. 1, 2) в работе были найдены величины энергий активации адсорбции этого газа (табл. 3).

Кроме того, по сорбции паров бензола эксикаторным методом [19] определяли общий объем сорбционных пор V_s (табл. 1, 2), а также для некоторых исходных образцов находили их влажность, а по сорбции 0.1 н. NaOH и 0.1 н. HCl характеризовали химическую природу поверхности [15] составляющих компонент изученных композитов (табл. 1).

Поверхность углеродных и глинистых частиц может иметь разную степень гетерогенности и шероховатости, что усложняет описание их поверхности только на основании измерения удельной поверхности. Рассмотрение поверхности частиц с точки зрения фрактальной геометрии [20, 21] дает возможность характеризовать гетерогенность (неупорядоченность) одной величиной

— поверхностной фрактальной размерностью (D), она принимает значения между 2 (для гладких поверхностей) и 3 (для поверхностей настолько неровных, что они занимают весь доступный объем). Фрактальный показатель D может использоваться для определения меры неровности реальных поверхностей.

В работе [20] рассмотрены физико-химические и реологические свойства водных дисперсий смектитов, исходя из представлений фрактальной геометрии и механизмов физико-химических процессов в этих системах. Это описание более полное по сравнению с тем, где используются толь-

Т а б л и ц а 3

Физико-химические свойства некоторых исходных и комбинированных на их основе сорбентов КС с различным содержанием углеродной составляющей (УС) в них

Образец	УС, ее количество в КС, %	$V_{\text{ми}}$ в УС, $\text{см}^3/\text{г}$	$E_{\text{акт}}^*$, кДж/моль	Д
ДО	0.0	0.001	11	2.09
КАУ _м	100	0.293	23	2.54
Chemviron _{мезопор}	100	0.396	14	2.42
КС-18	КАУ _м 1 %	0.293	19	2.60
КС-16	КАУ _м 4 %	0.293	18	2.56
КС-19	Chemviron _{акт} 4 %	0.469	11	2.70
КС-22	Chemviron _{окисл} 4 %	0.452	13	2.74
КС-25	Chemviron _{мезопор} 4 %	0.396	13	2.68

* $E_{\text{акт}}$ — энергия активации адсорбции азота на КС.

ко реологические данные. В [21] подтверждено, что агрегаты, образованные в процессе коагуляции при формировании донных морских осадков, имеют фрактальную структуру, размерность которой связана с особенностями межчастичного взаимодействия в природных системах.

Глинистые минералы и донные морские осадки используют в лечебной практике [1, 2]. Однако в литературе мало внимания уделяется свойствам их поверхности с точки зрения фрактальной геометрии. Поэтому в работе [16] была сделана первая попытка установить величины поверхностной фрактальной размерности (Д) глубоководного пелоида (ДО), угля КАУ, его ионных форм и полученных на их основе композитов (КС, [16]).

Для расчета величин фрактальных размерностей Д в данной работе использовали изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах. Фрактальность поверхности определяли, исходя из теории полимолекулярной адсорбции с использованием наиболее популярного метода Frenkel–Halsey–Hill (FHH) по уравнению [21]:

$$a/a_m \sim [RT \ln P_0/P]^S, \quad (1)$$

где P и P_0 — относительное давление и давление насыщения (мм. рт.ст.); a и a_m — адсорбция ($\text{см}^3/\text{г}$) при данном давлении и при заполнении монослоя; R — универсальная газовая константа; T — температура адсорбции; S — показатель, связанный со значениями фрактальной размерности Д [21]. Известно [22], что в отличие от обычных геомет-

рических фигур в составе дисперсий и тел — точки, линии, квадрата, куба, имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют дробную размерность.

В табл. 1, 2 и на рис. 1 приведены результаты исследования структурно-сорбционных свойств исходного ДО, модифицированного угля КАУ (КАУ_м), Chemviron_{акт} и окисленного (Chemviron_{окисл}), специально полученного раз- активированного мезопористого образца (Chemviron_{мезопор}) и КС на их основе с различным количеством угля в них. Из приведенных данных видно, что выбранный для исследования образец ДО является микропористым с малым радиусом пор $r \sim 9 \text{ \AA}$, общим объемом микропор $V_{\text{ми}} = 0.08 \text{ см}^3/\text{г}$ и низкой величиной поверхности $S_{\text{БЭТ}} \sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следует отметить, что за счет наличия в композитах угля структурные показатели приготовленных КС улучшались по сравнению с ДО. Так, увеличились объем микропор в 7—30 раз от 0.001 до 0.032 $\text{см}^3/\text{г}$, их общая поверхность от 1.2 до 78 $\text{м}^2/\text{г}$ и размеры радиусов пор: наряду с образцами, имеющими $r \sim 6—19 \text{ \AA}$, были получены сорбенты с $r \sim 20—40 \text{ \AA}$.

На композите с одним и тем же углем с увеличением его содержания в КС возрастала удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ (рис. 2) с 40 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 2).

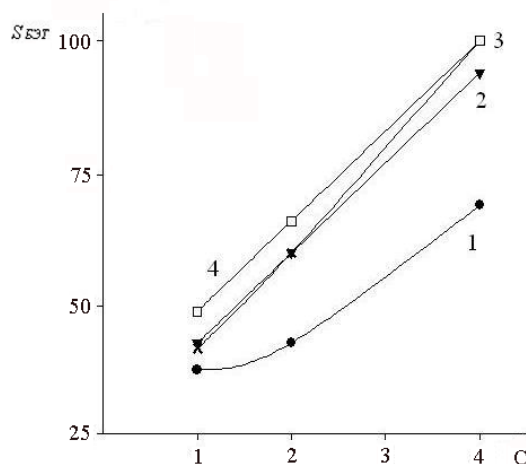


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) комбинированных сорбентов (КС) различного состава от количества углеродной составляющей в них (C, %): 1 — КАУ_м; 2 — Chemviron_{акт}; 3 — Chemviron_{окисл}; 4 — Chemviron_{мезопор}.

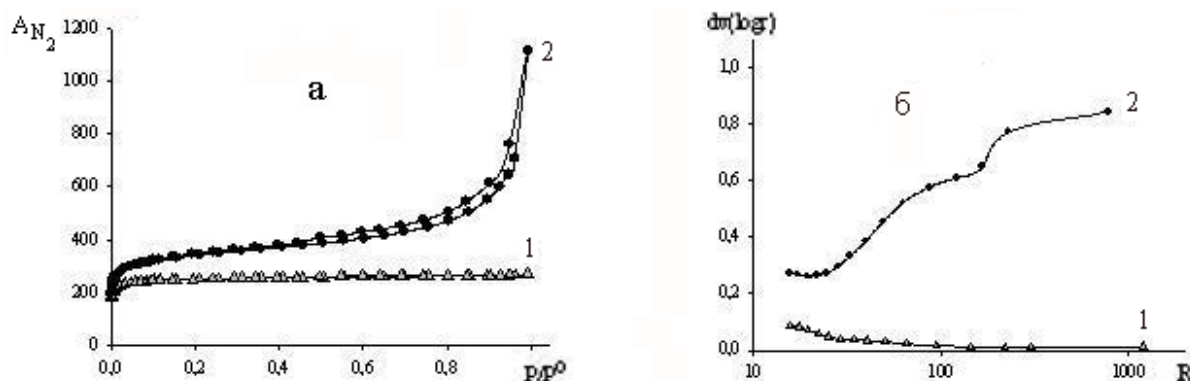


Рис. 3. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , см³/г) азота (а) и распределение пор $dV/dlgr$ по радиусам (r , Å) (б) на активированном угле Chemviron_{акт} (1) и на дополнительно активированном образце Chemviron_{мезопор} (2).

Исходная поверхность углеродного сорбента, естественно, была намного большей (табл. 1) — 700—1270 м²/г. Такая же картина наблюдалась и для общего объема пор (V_s): как для чистого ДО, так и для многих КС она составляла ~0.08 см³/г, для КС с мезопористым углем V_s возросла до 0.14 см³/г.

Следует отметить, что специальная обработка угля Chemviron_{акт} привела к увеличению его $S_{БЭТ}$ с 1190 до 1270 м²/г за счет образования мезопор с поверхностью $S_{ме}=315$ м²/г наряду с наличием в таком угле и микропор с $S_{ми}=60$ м²/г. При этом увеличилась и сорбционная способность полученного образца. Так, адсорбция метиленового голубого $A_{МГ}$ изменилась при дополнительной обработке со 130 до 315 мг/г, возросла и адсорбция иода A_{I_2} с 74 до 88 % (табл. 1).

На рис. 3 приведены зависимости A_{N_2} от P/P_0 для угля Chemviron_{акт} (кривая 1) и полученного из него мезопористого сорбента (кривая 2), а также распределение пор по радиусам для указанных выше образцов. Из полученных данных видно, что

специальная обработка привела к значительному улучшению структурно-сорбционных показателей такого угля.

Изменилась адсорбционная способность синтезированных КС по отношению к МГ и I_2 в зависимости от количества угля в КС (рис. 4): с увеличением содержания угля в них от 1 до 4 % она заметно возрастала как для МГ, так и для иода (см. табл. 2). Причем КС на основе мезопористого угля с лучшими показателями V_s и $S_{БЭТ}$ проявляли лучшую сорбционную активность по отношению к МГ и I_2 по сравнению с остальными исследуемыми углями.

Однако взаимосвязь, например, между удельной поверхностью углеродной составляющей и величинами адсорбции МГ и I_2 на КС, полученными на основе данного угля, наблюдалась не всегда. Так, уголь КАУ_м с меньшей $S_{БЭТ}$ (700 м²/г) и тем более ДО ($S_{БЭТ}=30$ м²/г) проявляли значительную сорбционную активность, например, к МГ (244 и 126 мг/г соответственно), а уголь из кокосового ореха Chemviron_{акт} с $S_{БЭТ}=1190$ м²/г сорбировал только 130 мг/г МГ (табл. 1, 2).

В случае с иодом угли с лучшими величинами адсорбции иода (КАУ — 60 %, Chemviron_{акт} — 74 %) в составе КС уступали по этому показателю композиту на основе Chemviron_{окисл} имеющему $A_{I_2}=47$ % (рис. 4, б), хотя по $S_{БЭТ}$ и Chemviron_{акт} и Chemviron_{окисл} были близки (1190 и 1170 м²/г соответственно).

С использованием имеющейся программы расчетов по резуль-

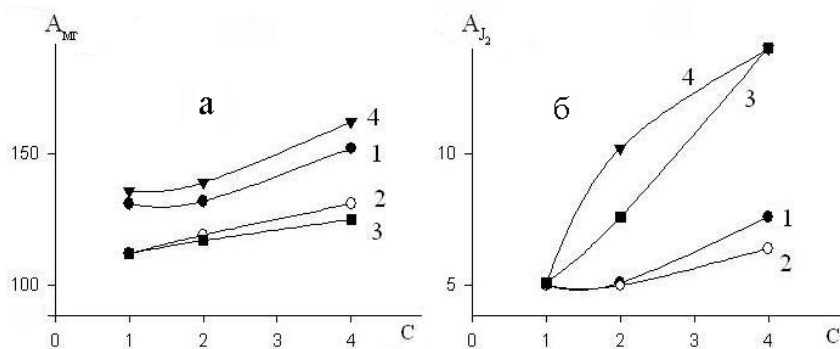


Рис. 4. Зависимость сорбции метиленового голубого ($A_{МГ}$) (а) и иода (A_{I_2}) (б) на КС от содержания угля в них (С, %): 1 — Chemviron_{окисл}; 2 — Chemviron_{акт}; 3 — Chemviron_{мезопор}; 4 — КАУ_м.

татам низкотемпературной адсорбции азота были найдены величины энергий активации ($E_{\text{акт}}$) адсорбции этого газа (табл. 3), что дало возможность дифференцировать их по адсорбционной способности в зависимости от пористой структуры сорбентов, их состава, химической природы поверхности составляющих. Как видно из результатов расчета, приведенных в табл. 3, существенно отличающиеся энергии активации адсорбции азота являются основной причиной кардинального различия адсорбции на микропористых сорбентах (КС-16, КС-19, КС-22, КС-25) и на менее пористом КС-18, где объем микропор составлял всего $0.004 \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с перечисленными выше КС, для которых $V_{\text{ми}}$ составлял $0.02\text{—}0.03 \text{ см}^3/\text{г}$, то есть в 5—7 раз превышал $V_{\text{ми}}$ для КС-18.

Действительно, для менее пористого образца КС-18 величина $E_{\text{акт}}$ (табл. 3) составляла 23 кДж/моль ($A_{\text{N}_2} = 44 \text{ см}^3/\text{г}$), а для микропористых КС-16, 19, 22 и 25, на которых A_{N_2} была уже $\sim 50\text{—}80 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанная $E_{\text{акт}}$ уменьшалась до ~ 13.5 кДж/моль, то есть на таких образцах (для сравнения выбраны КС с равным количеством угля в них) лучше протекает адсорбция азота.

Изотермы адсорбции азота были использованы также для расчета величин фрактальных размерностей D на исследуемых образцах (табл. 3). Расчеты показали, что все исследуемые образцы имели фрактальную размерность в диапазоне $2.09\text{—}2.74$ и незначительно отличались от таковых для природных глинистых минералов, глауконита, гидрослюда, которые исследовались в работе [23]. Наиболее высокой фрактальной размерностью характеризуются образцы КС-19, КС-25. Фрактальная размерность образца ДО ($D=2.09$) приближается к размерности плоскости ($D=2.0$). Для других образцов фрактальная размерность увеличивается (до 2.74), что свидетельствует об изменении формы агрегатов в образцах от плоской до объемной ($2D \rightarrow 3D$), что характерно для угля из коксового ореха.

Можно предположить, что полученные новые гибридные материалы, как и ранее изученные нами комбинированные сорбенты, по своей консистенции, вязкостным [16, 18, 23], фрактальным характеристикам, адсорбционным и другим физико-химическим свойствам вполне могут быть пригодными для использования в качестве эффективных аппликационных повязок, накладок, а также мазей при лечении многих кожных заболеваний, болезней суставов и пр.

ВЫВОДЫ. Синтезированы новые гибридные углеродно-минеральные материалы с разным соотношением в них угля и глубоководных донных осадков (1:25, 1:50 и 1:100). Использованы угли различного происхождения (из дробленой фруктовой косточки и коксового ореха), отличающиеся химической природой поверхности и пористой структурой. Изучены структурные характеристики как исходных, так и комбинированных сорбентов; получены величины удельной поверхности по БЭТ, объемы и поверхности микро- и мезопор, общий объем пор по бензолу, размеры радиусов пор исследуемых сорбентов. Найдено, что исходные компоненты гибридных материалов были микропористыми (ДО, КАУ_м, Chemviron_{акт}, Chemviron_{окисл}) и мезопористыми (специально обработанный уголь Chemviron_{мезопор}). За счет наличия в гибридных сорбентах углеродной составляющей улучшались их структурные показатели: с возрастанием количества угля в композициях увеличивалась удельная поверхность синтезированных КС, а также улучшалась сорбционная активность по отношению к метиленовому голубому, иоду и азоту. На основании построенных изотерм адсорбции азота были рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей D исследуемых образцов. Найдено, что образцы проявляют поверхностную фрактальность, а величины D изменяются в пределах $2.09\text{—}2.74$ и мало чем отличаются от D природных глинистых минералов. Определены величины энергий активации ($E_{\text{акт}}$) адсорбции азота на исследуемых гибридных сорбентах. Показано, что с увеличением объема микропор в углеродных составляющих от 0.293 до $0.469 \text{ см}^3/\text{г}$ $E_{\text{акт}}$ уменьшается от 23 до ~ 13 кДж/моль, а адсорбционная способность к N_2 возрастает. Низкая величина $E_{\text{акт}}$ (11 кДж/моль) отмечалась и для исходного микропористого донного осадка.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові гібридні адсорбенти різного складу на основі донних осадків (ДО) Чорного моря з низьким вмістом (1—4 %) вугілля різного походження та хімії поверхні. Встановлено вплив складу гібридних матеріалів на величини їх питомої поверхні, сорбцію метиленового блакитного, йоду та енергії активації адсорбції. Вивчено їх структурно-сорбційні характеристики, на основі яких розраховані величини поверхневих фрактальних розмірностей (D). Показано, що D змінюється у межах $2.09\text{—}2.74$ та мало чим відрізняється від фрактальних розмірностей природних глинистих мінералів.

SUMMARY. Novel hybrids of different compositions on the base of bottom sediments (BS) of Black sea with low maintenance (1—4 %) of different origin carbon and surface chemistry have been synthesized. Effect of hybrids composition on the surface area, methylene-blue sorption, iodine sorption and the energy of activation have been established. Their structural-sorption characteristics as well as surface fractal dimensions (D) have been studied. It was shown that the value of D is verified between 2.09—2.74 and differs few from fractal dimensions for natural clay minerals.

1. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармацевтике и медицине. -Киев: Наук. думка, 1969.
2. Татевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз., 1983.
3. Мельник Р.М., Лебовка С.В., Паховчишин С.В., Огенько В.Н. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 89—113.
4. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2007. -80, № 1. -С. 49—53.
5. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Там же. -2007. -80, № 3. -С. 381—387.
6. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—62.
7. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
8. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Стрелко В.В. и др. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 21—28.
9. Пат. № 20718. Украина, А 1997 В 01J20/04. -Опубл.

2001; Бюл. изобрет. № 5.

10. Пат. № 80423. Украина, В 01J20/20. -Опубл. 2007; Бюл. изобрет. № 15.
11. Стрелко В.В. // Зеркало недели. -20.09. 1997. -С. 13.
12. Давыдов В.И., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. Энтеросорбция: состояние проблемы и перспективы применения. -Киев: Препринт. ИСПЭ 93/03, 1993.
13. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1951.
14. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
15. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
16. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 4. -С. 581—587.
17. Пат. № 84246. Украина, С 2В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29—34.
19. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия. 1984.
20. Avnir D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1989.
21. Van Damme. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1990. -Р. 199—226.
22. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 1069—1074.
23. Паховчишин С.В., Корякина Е.В., Прокопенко В.А. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 5. -С. 718—719

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев
Университет Комениуса, Братислава, Словакия

Поступила 14.05.2010

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, Л.М. Гріщенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Проведено модифікування поверхні активованого вугілля (АВ) та синтезовано кислотно-основні каталізатори з прищепленими функціональними SO_3H -групами. Показано, що попереднє галогенування АВ та модифікування S-вмісними сполуками дозволяє одержати зразки з вищим вмістом кислотних груп у поверхневому шарі. Хімічна природа поверхні АВ та умови галогенування зразків визначають концентрацію SO_3H -груп у модифікованих зразках. Проведено тестування синтезованих зразків у реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що найвищу каталітичну активність мають системи на основі хлорованого активованого вугілля.

ВСТУП. Активоване вугілля (АВ) як адсорбент та носій каталізаторів має унікальні властивості,

які визначаються текстурними характеристиками і хімічною природою поверхні. Однак ви-

© В.Є. Діюк, Л.М. Гріщенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський, 2011

користання АВ у хімічних процесах часто обмежується застосуванням його як хімічно інертної матриці для нанесення активних компонентів [1—3]. Модифікування поверхні АВ шляхом перетворення існуючих поверхневих функціональних груп на групи іншого типу відкриває можливості для одержання матеріалів з контрольованими властивостями, а також для синтезу гетерогенних каталізаторів.

Бромування та хлорування поверхні вуглецевих матеріалів на даний час привертає увагу багатьох дослідників [8—11], проте створення реакційно здатних галогенвмісних прекурсорів для подальших хімічних перетворень у поверхневому шарі та дослідження хімічних властивостей нанесених на поверхню функціональних груп є актуальною проблемою.

У попередніх роботах нами було показано, що створення кислотних центрів на поверхні АВ дозволяє одержати активні гетерогенні каталізatori, зокрема для процесу дегідратації ізопропілового спирту [4, 5]. Зразки АВ з нанесеними сульфогрупами в порівнянні зі зразками, що містять фосфатні групи, виявили вищу каталітичну активність. Розробка оптимальних методів нанесення SO_3H -груп у необхідній кількості на поверхню вуглецевого носія та дослідження впливу природи АВ та способу одержання гетерогенних каталізаторів з кислотними центрами на їх активність є наступним етапом роботи по створенню високоефективних каталізаторів на основі АВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У роботі було використано активоване вугілля природного та синтетичного походження: КАВ (вихідна сировина — фруктові кісточки), СКН та ГСГД (вихідна сировина — полімерні матеріали). Питома поверхня, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор для цих зразків складають: $S_{\text{КАВ}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{\text{СКН}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.47 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{\text{ГСГД}} = 2000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.95 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно.

Для модифікування поверхні АВ використовували методики, спрямовані на залучення в реакцію різних активних центрів та одержання стійких, ковалентно закріплених на поверхні функціональних груп.

Методики прямого сульфування поверхні АВ.

Сульфування АВ олеумом (С1) та хлорсульфоною кислотою (С2). 1 г АВ заливали 5 мл модифікуючого агента та витримували при 60°C протягом 3 год. Після нагрівання суміш виливали у

холодну воду, промивали водою до рН 5—5.5 та висушували на повітрі при 120°C .

Методики галогенування поверхні АВ.

Бромування АВ розчином бром у водному розчині бромиду калію (Б1). 5 г АВ обробляли 60 мл бромуючого розчину, що містив 20 г KBr та 10 г Br_2 , протягом 1 год. Після цього зразок обробляли 200 мл 10 %-го розчину оксалату калію до припинення газовиділення, промивали водою до відсутності у промивних водах йонів бром у та висушували при 120°C .

Бромування АВ рідким бромом (Б2). 5 г АВ обробляли 5 мл сухого рідкого бром у протягом 1 год. Потім зразок вакуумували, обробляли розчином оксалату калію і далі — як описано в методиці Б1.

Хлорування поверхні АВ газоподібним CCl_4 (Х). Зразок АВ (2 г) обробляли парами тетрахлориду вуглецю в потоці (50 мл/хв) аргону при 450°C протягом 1.5 год. Після цього зразок продували аргонном (50 мл/хв) протягом 1 год та охолоджували в потоці до кімнатної температури.

Методики нуклеофільного заміщення атомів галогену на S-вмісні функціональні групи з подальшим окисненням їх до SO_3H -груп.

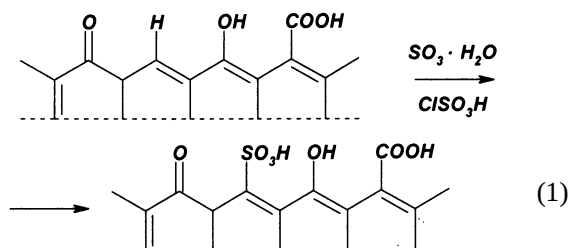
Модифікування АВ меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням поверхневого S-похідного (С3). 1 г галогенвмісного прекурсор у, одержаного за методиками Б1, Б2 та Х, заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (5 мл) і витримували протягом 12 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 25 %-ю соляною кислотою 2 год, відмивали від кислоти, обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали водою та висушували при 120°C .

Модифікування АВ сульфідом натрію з подальшим окисненням поверхневого S-похідного (С4). 1 г галогенвмісного прекурсор у сплавляли з гексагідратом сульфід у натрію протягом 12 год, потім промивали водою, 20 %-ю HCl та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення SH-груп зразок обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 3 год, промивали та сушили аналогічно методикам, що вказані вище.

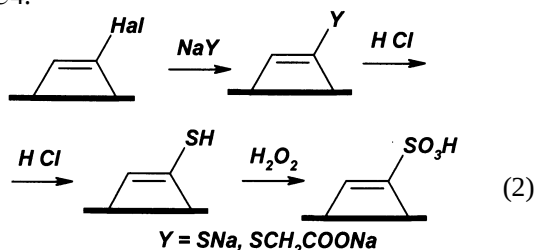
Одержані системи були досліджені методами хімічного аналізу (ХА), термодесорбції з ІЧ-реєстрацією газоподібних продуктів (ТПДІЧ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС).

При обробці зразків КАВ, СКН та ГСГД оле-

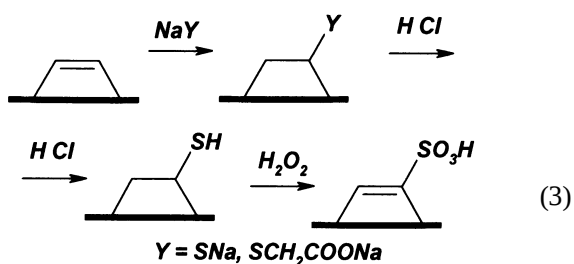
умом (методика С1) та хлорсульфоновою кислотою (методика С2) у поверхневому шарі АВ відбувається заміщення атомів водню, який має ароматичну природу, на сульфогрупи [6]:



Іншим шляхом введення сульфогруп до поверхневого шару АВ було нуклеофільне заміщення активних атомів галогену на S-вмісні функціональні групи та їхнє подальше окиснення до SO₃H-груп [7]. Галогенвмісні прекурсори, отримані за методиками Б1, Б2 та Х, були оброблені S-вмісними нуклеофільними агентами з подальшим окисненням S-похідних АВ за методиками С3 та С4:



Паралельно було одержано зразки порівняння — вихідні (негалогеновані) КАВ, СКН та ГСГД, модифіковані за методиками С3 та С4 :



За даними хімічного аналізу вміст сірки в зразках АВ, модифікованих за методиками С1, С2 та С3 (без попереднього галогенування), не є високим і в середньому складає 0.15—0.20 ммоль/г.

У табл. 1 наведено результати дослідження одержаних зразків бромованого АВ. За даними ХА вміст бромованого АВ становить 0.4—0.6 ммоль/г. Температурний інтервал де-

сорбції бромованого АВ, визначений методом ТПДІЧ, складає 150—440 °С. При дослідженні цих зразків методом ТПДМС було показано, що незалежно від вихідного матеріалу основним продуктом десорбції є НВг, температури максимального виділення якого складають 200—250 °С і мало залежать від типу вугілля та методу бромовання (табл. 1). Таким чином, використання методик Б1 та Б2 забезпечує ковалентне закріплення бромованого АВ, а порівняно невисокі температури його десорбції свідчать про доволі високу реакційну здатність одержаних прекурсорів.

Загальна втрата маси (Δm) при проведенні термодесорбції для бромованих зразків досягає 0.13 г/г, що є вдвічі більшим за втрату маси вихідних зразків АВ. Це пов'язане як з приєднанням бромованого АВ, так і з паралельним окисненням поверхні. Значне збільшення концентрації оксидів вуглецю, що утворюються при розкладі поверхневих кисневмісних груп (табл. 1), свідчить про окиснення поверхні АВ при бромованні як рідким бромом, так і КВг₃. Концентрація кисневмісних груп залежить від початкового стану поверхні АВ: для бромованого КАВ концентрація оксидів вуглецю зростає в 2 рази, для СКН — в 5–7 разів, для ГСГД — у 8–9 разів порівняно з вихідними зразками. Незважаючи на різні типи АВ, загальна кількість кисневмісних груп у бромованих зразках не сильно відрізняється, про що свідчать приблизно однакові кількості СО і СО₂ (1.7–2.0 ммоль/г), що виділяються в процесі термічного розкладу. Наслідком істотного окиснення поверхні АВ при бромованні може бути і порівняно невисока поверхнева концентрація прищепленого бромованого АВ в цих зразках.

При хлорванні КАВ, СКН та ГСГД парами ССl₄ при 450 °С (методика Х) одержано зразки, концентрація хлору в яких (за даними ХА) наближається до 4.6 ммоль/г (табл. 1). Такі високі концентрації прищепленого хлору узгоджуються з уявленням про приєднання ССl₄ до подвійного зв'язку на поверхні АВ [12] та з проходженням процесів за участю радикалів Cl[•], ССl₃[•] і активних центрів поверхні АВ. Суттєва різниця в концентраціях хлору в зразках АВ, визначених методами ХА та ТПДІЧ, може бути пов'язана з тим, що прищеплені до поверхні АВ ССl₃-групи є досить стійкими і в умовах ТПДІЧ-досліджень (нагрівання в інтервалі 30—850 °С) не відщеплюються. Обробка хлорованого вугілля нуклеофільними агентами (діетиламіном, спиртовим розчином КОН) протя-

Т а б л и ц я 1

Загальна втрата маси (Δm), температурний інтервал (Δt) та температура максимуму ($t_{\text{макс}}$) виділення бромиду або хлориду з поверхні АВ, концентрації галогену (C_{Hal}) та оксидів вуглецю (C_{CO} і C_{CO_2}), визначені методом ТПДІЧ

Зразок	Δm , г/г	Δt , °C	$t_{\text{макс}}$, °C	C_{Hal} , ммоль/г		C_{CO}	C_{CO_2}
				ТПДІЧ	ХА		
КАВ	0.06	—	—	—	—	0.76	0.12
КАВ-Б2	0.13	195–440	280	0.40	0.52	1.44	0.29
КАВ-Б1	0.11	170–435	290	0.41	0.62	1.41	0.25
КАВ-Х	0.15	>350	745	0.65	4.60	1.34	0.88
СКН	0.03	—	—	—	—	0.25	0.03
СКН-Б2	0.10	180–405	270	0.28	0.31	1.62	0.17
СКН-Б1	0.13	175–440	285	0.27	0.25	1.89	0.16
СКН-Х	0.16	>320	720	0.82	4.58	1.88	0.96
ГСГД	0.03	—	—	—	—	0.14	0.02
ГСГД-Б2	0.10	165–430	280	0.40	0.45	1.63	0.18
ГСГД-Б1	0.08	150–420	280	0.30	0.44	1.17	0.12
ГСГД-Х	0.16	>400	750	0.86	2.96	1.16	0.95

гом години приводить до елімінування лише частини хлору (приблизно 25 %) у вигляді Cl_2 , що вказує на високу хімічну стійкість більшості прищеплених хлорвмісних груп.

Методом ТПДМС показано, що десорбція хлору відбувається у вигляді HCl за температур, вищих 450 °C. У ТПД мас-спектрах практично відсутні продукти розкладу низькотемпературних SO_2 -комплексів; виділення SO_2 відбувається лише при температурі, більшій за 450 °C. За високих (>500 °C) температур спостерігається розклад SO -комплексів, концентрація яких перевищує 1.0–1.5 ммоль/г (табл. 1).

Результати дослідження S-вмісних зразків, одержаних на основі як вихідних зразків АВ, так і галогенвмісних прекурсорів, наведено в табл. 2. Незалежно від обраного прекурсора та від методу сульфонування при підвищенні температури десорбція кислотних груп зразків відбувається у вигляді SO_2 і характеризується наявністю двох форм — високо- і низькотемпературної.

Застосування методик прямого сульфонування С1 та С2 (табл. 2) супроводжується значним окисненням поверхневого шару АВ, про що свідчить зростання концентрації оксидів вуглецю в продуктах термодесорбції. Пряме сульфонування (або приєднання нуклеофільного агента) до вихідних зразків АВ веде до невисоких виходів поверхне-

вих сульфогруп, що може бути пов'язане як з невисокою концентрацією “ароматичного” водню (для випадку електрофільного сульфування), так і з низькою здатністю слабо поляризованого подвійного зв'язку АВ приєднувати нуклеофільні агенти [6, 7]. За даними ТПДІЧ розклад сульфогруп відбувається в температурному інтервалі 180–620 °C і характеризується максимумами при 320 ± 10 та 380 ± 10 °C. Загальна кількість SO_2 не перевищує 0.14–0.16 ммоль/г, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу.

Попереднє бромовування зразків АВ забезпечує прищеплення більшої (0.2–0.3 ммоль/г) кількості сірковмісних груп, причому для всіх зразків АВ при обробці меркаптоацетатом натрію (методика С3) кінцева концентрація SO_3H -груп на поверхні більша, ніж при викорис-

танні сульфиду натрію.

При ТПДІЧ-дослідженнях зразків з нанесеними сульфогрупами (на основі хлорованих АВ) встановлено, що виділення SO_2 відбувається в температурному інтервалі 200–540 °C з максимумами при 295 ± 10 і 370 ± 10 °C (методика С3) та в інтервалі 120–570 °C з максимумами при 220 ± 10 і 310 ± 10 °C — для зразків, одержаних за методикою С4. Отже, термічна стійкість сульфогруп, нанесених на поверхню зразків АВ за методикою С3, є вищою: температура деструкції SO_3H -груп на 50–60 °C перевищує температуру розкладу цих груп, нанесених за методикою С4.

При модифікуванні всіх типів хлорованого АВ за методиками С3 і С4 концентрація сірки є найбільшою в порівнянні зі всіма зразками і становить 0.45–0.60 ммоль/г. Вищий вміст SO_3H -груп для цих зразків АВ пов'язаний як з більшим вмістом галогену, так і з присутністю електроноакцепторних CCl_3 -груп у поверхневому шарі АВ, що полегшує заміщення вільних атомів хлору S-нуклеофільним агентом.

Таким чином, концентрація кислотних SO_3H -груп у поверхневому шарі АВ та їх термічна стійкість визначаються передісторією зразків, зокрема, їх вихідними властивостями та попереднім модифікуванням поверхні, що є важливим для спрямованої функціоналізації АВ.

Т а б л и ц я 2

Вміст сірки (C_S), загальна концентрація SO_2 (C_{SO_2}) та концентрація низько- (C_1) і високотемпературних (C_2) форм кислотних центрів, температури максимумів їх термічного розкладу (t , °C) та максимального виходу пропілену в двох циклах “нагрів—охолодження” ($t_{\text{макс}}$) для зразків на основі модифікованого АВ

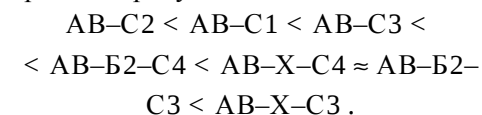
Зразок	C _S	C _{SO₂}	t, °C	C ₁	C ₂	t _{макс} , °C	
	ммоль/г			ммоль/г		1	2
КАВ	—	—	—	—	—	—	—
КАВ–С1	0.23	0.16	310, 380	8·10 ^{–5}	8·10 ^{–5}	240	305
КАВ–С2	0.16	0.11	310, 390	7·10 ^{–5}	4·10 ^{–5}	270	345
КАВ–С3	0.22	0.16	310, 370	8·10 ^{–5}	8·10 ^{–5}	270	305
КАВ–Б1–С3	0.36	0.21	295, 380	1.2·10 ^{–4}	9·10 ^{–5}	250	285
КАВ–Б2–С3	0.36	0.21	295, 380	1.2·10 ^{–4}	9·10 ^{–5}	240	275
КАВ–Б2–С4	0.55	0.13	215, 315	7·10 ^{–5}	6·10 ^{–5}	245	280
КАВ–Х–С3	0.55	0.42	260, 360	2.1·10 ^{–4}	2.1·10 ^{–4}	205	205
КАВ–Х–С4	0.32	0.24	270, 370	1.2·10 ^{–4}	1.2·10 ^{–4}	215	225
СКН	0.02	—	—	—	—	—	—
СКН–С1	0.14	0.14	235, 375	7·10 ^{–5}	7·10 ^{–5}	245	280
СКН–С2	0.26	0.10	330, 380	5·10 ^{–5}	5·10 ^{–5}	240	300
СКН–С3	0.21	0.14	305, 370	8·10 ^{–5}	6·10 ^{–5}	250	290
СКН–Б1–С3	0.38	0.25	310, 385	1.2·10 ^{–4}	1.3·10 ^{–4}	195	260
СКН–Б2–С3	0.34	0.25	295, 350	1.3·10 ^{–4}	1.2·10 ^{–4}	230	250
СКН–Б2–С4	0.13	0.18	240, 315	9·10 ^{–5}	9·10 ^{–5}	230	245
СКН–Х–С3	0.73	0.55	60, 350	2.9·10 ^{–4}	2.6·10 ^{–4}	205	210
СКН–Х–С4	0.55	0.37	275, 360	1.9·10 ^{–4}	1.8·10 ^{–4}	235	230
ГСГД	0.02	—	—	—	—	—	—
ГСГД–С1	0.15	0.11	330, 375	5·10 ^{–5}	6·10 ^{–5}	245	280
ГСГД–С2	0.21	0.15	305, 365	7·10 ^{–5}	8·10 ^{–5}	255	280
ГСГД–С3	0.21	0.16	310, 395	8·10 ^{–5}	8·10 ^{–5}	240	280
ГСГД–Б1–С3	0.37	0.22	310, 385	1.1·10 ^{–4}	1.1·10 ^{–4}	230	245
ГСГД–Б2–С3	0.48	0.27	295, 350	1.3·10 ^{–4}	1.4·10 ^{–4}	220	245
ГСГД–Б2С4	0.39	0.25	210, 290	1.2·10 ^{–4}	1.3·10 ^{–4}	225	235
ГСГД–Х–С3	0.47	0.33	235, 420	1.6·10 ^{–4}	1.7·10 ^{–4}	215	220
ГСГД–Х–С4	0.47	0.28	232, 360	1.4·10 ^{–4}	1.4·10 ^{–4}	225	230

Тестування одержаних зразків АВ з нанесеними кислотними центрами проводили, використовуючи газофазну реакцію дегідратації ізопропілового спирту. Мірою каталітичної активності виступала температура максимальної конверсії спирту в пропілен, яка для найактивніших зразків складала 100 %. Як видно з табл. 3, зразки, модифіковані за методиками С1–С4, проявляють помірну каталітичну активність, а дані щодо каталітичності в цілому корелюють з кон-

центраціями сірки або SO_2 , визначеними методами ХА та ТПДІЧ.

При здійсненні декількох циклів “нагрів—охолодження” температура 100 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен дещо збільшується. Таке зменшення каталітичної активності пов’язане з початком як термічної деструкції кислотних груп, так і з впливом на них реакційного середовища. Найбільш стійкими виявилися кислотні центри, що прищені до поверхні хлорованого АВ.

У залежності від сукупності стадій та обраного методу введення сульфогруп у поверхневий шар, каталітична активність модифікованих АВ зростає в ряду:



Найнижчу активність (за виключенням деяких зразків ГСГД) мають системи на основі немодифікованого АВ, дещо вищу — на основі бромованого АВ і найвищу — зразки на основі хлорованого АВ. Активність каталізаторів (залежно від типу вуглецевої матриці) зростає в ряду ГСГД < СКН < КАВ, що, на нашу думку, пов’язане із загальною реакційною здатністю відповідних типів АВ.

ВИСНОВКИ. Таким чином, шляхом попереднього галогенування поверхні АВ одержано зразки, що містять активний атом галогену, здатний вступати в реакції нуклеофільного заміщення. Проведено порівняльну характеристику властивостей модифікованого АВ, одержаного з використанням різних ме-

тодик галогенування поверхні і введення сірковмісних груп. Показано, що збільшення концентрації поверхневих SO_3H -груп, які визначають активність досліджених каталізаторів на основі АВ у реакції дегідратації ізопропілового спирту, може досягатися шляхом створення умов, що забезпечують максимальну концентрацію активних атомів галогену в поверхневому шарі АВ. Більш жорсткі умови хлорування, використані в дослідженні, у порівнянні з умовами бромовання дозво-

лили одержати кращі прекурсори для створення кислотних гетерогенних каталізаторів на основі АВ. Показано, що найбільшу каталітичну активність мають зразки на основі хлорованого кісточкового активованого вугілля.

РЕЗЮМЕ. Проведено модифицирование поверхности активированного угля (АУ) и синтезированы кислотно-основные катализаторы с привитыми SO_3H -группами. Показано, что предварительное галогенирование АУ и модифицирование их S-содержащими соединениями позволяет получить образцы с большим содержанием кислотных групп в поверхностном слое. Химическая природа поверхности АУ и условия предварительного галогенирования образцов определяют концентрацию SO_3H -групп в модифицированных образцах. Проведено тестирование синтезированных образцов в реакции дегидратации изопропилового спирта. Показано, что наибольшую каталитическую активность имеют системы на основе хлорированного активированного угля.

SUMMARY. Modification of activated carbon (AC) surface with functional SO_3H -groups was carried out and acid-base catalysts with grafted SO_3H -groups were synthesized. It was shown that AC precursory halogenation and modification with S-containing substances make it possible to obtain samples having much more acid groups in surface layers. Chemical nature of AC surface and precursory halogenation conditions determine the concentration of acidic SO_3H -groups in samples modified. The samples synthesized

were tested in reaction of isopropanol dehydration. It was shown that the samples of activated carbon that were preliminary chlorinated have the highest catalytic activity.

1. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия, 1991.
2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
3. Стрелко В.В., Зажигалов В.О., Ставицкая С.С. Селективная сорбция и катализ на активированных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008.
4. Яцимирский В.К., Гомонюк Л.Н., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 1-2. -С. 25—31.
5. Диук В.Є., Задерко О.М., Гріщенко Л.М. та ін. // Там же. -2009. -75, № 11. -С. 43—47.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. -М.: Химия, 1973.
7. Терней А.Л. Современная органическая химия / Под ред. Н.Н. Суворова. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
8. Evans M.J.B., Halliop R., Liang S., MacDonald J.A.F. // Carbon. -1998. -36, № 21. -P. 1677—1682.
9. MacDonald J.A.F., Evans M.J.B., Liang S. et al. // Ibid. -2000. -38, № 13. -P. 3825—1830.
10. Ho C.T., Chung D.D.L. // Ibid. -1990. -28. -P. 831—837.
11. Colomer J.-F., Marega R., Traboulsi H. et al. // Chem. Mater. -2009. -21, № 20. -P. 4747—4749.
12. Задерко А.Н., Диук В.Е., Бударин В.Л. и др. // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 70—73.

УДК 541.135

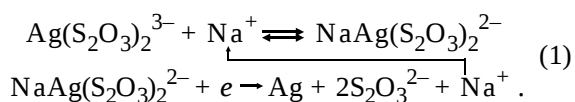
Э.А. Стезярянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ИЗ КАРБАМИДНЫХ РАСТВОРОВ

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:25$), $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида и разное количество перхлората натрия ($C_{\text{Na}^+} 0,05\text{—}1,00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Карбамид изменяет структуру водного раствора и сольватацию ионов. Установлено, что токи обмена восстановления комплексов серебра ($\lg i_0 = -3,96 \text{—}-3,50 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и значения коэффициентов переноса ($0,13\text{—}0,50$) зависят от концентрации ионов натрия. Определены порядок электрохимической реакции по ионам натрия $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg [\text{Na}]$ и среднее координационное число разряжающегося иона k . В диапазоне концентраций ионов натрия $0,051\text{—}0,124 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ значение $p = 0,93 \approx 1$, а величина k составляет $0,79\text{—}0,86$. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра в присутствии карбамида является внешнесферный ассоциат $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение тиосульфатных солей в качестве нетоксичного комплексообразующего компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии серебра и золота [1], рациональная утилизация отработанных фотографических фиксажных растворов [2] обуславливают интерес к изучению закономерностей электродных процессов в тиосульфатных растворах.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:25$, где в объеме раствора доминирует комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, изучено в работах [3, 4]. Установлено, что реакции переноса электрона предшествует химическая реакция, скорость которой, как и скорость электрохимической стадии, зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов “индифферентного” фоновое электролита. Эти экспериментальные зависимости объяснены нами [4] образованием в растворе электрохимически активного внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.



Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава окружающей среды образуют внешнесферные ассоциаты с ионами [5, 6]. Энергия образования внешнесферных комплексов

значительно меньше, чем для внутрисферных, и характеризуется значениями ступенчатых констант устойчивости $K_n = 0,1\text{—}50$.

Структура водных растворов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ имеет более высокую степень упорядоченности вследствие ион-дипольного взаимодействия. Это влияет на условия электрохимического восстановления и состав комплексов серебра. Одним из соединений, изменяющим ион-дипольное взаимодействие в растворе и тем самым влияющим на образование внешнесферных комплексов, является карбамид. Карбамид разрушает структуру воды и изменяет сольватацию ионов [7, 8].

Цель работы — изучение кинетики электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов с разным содержанием ионов натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:25$), $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида и разное количество перхлората натрия NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ составляла $0,05\text{—}1,00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности растворов ($\text{pH } 9,5 \pm 0,3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Электролиты были приготовлены из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимиче-

ского датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным компьютером с помощью программы IРС2000.

Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na (измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе NaCl в течение 1 сут.

Диаметр серебряного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, с насыщенным раствором NaCl ($E = 0,197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой гидроксида кальция с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра из раствора, содержащего карбамид, приведены на рис. 1. Кривые получены при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ и являются стационарными. Для вращающегося дискового электрода переход от стационарной к нестационарной диффузии наблюдается при значении $(v/m)^{0.5} \geq 0.15$ [9], где v — скорость развертки потенциала ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$); m — скорость вращения электрода ($\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$). Для минимальной в наших экспериментах величины $m = 500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ стационарные условия диффузии сохраняются до значения скорости развертки потенциала $v \approx 11 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для определения кинетических параметров электрохимического процесса поляризационные кривые обрабатывали следующим образом. Предварительно определяли величину омического сопротивления раствора R между рабочим электродом и капилляром электрода сравнения и учитывали омические потери IR при построении поляризационных кривых ($E = E' - IR$). Величина IR

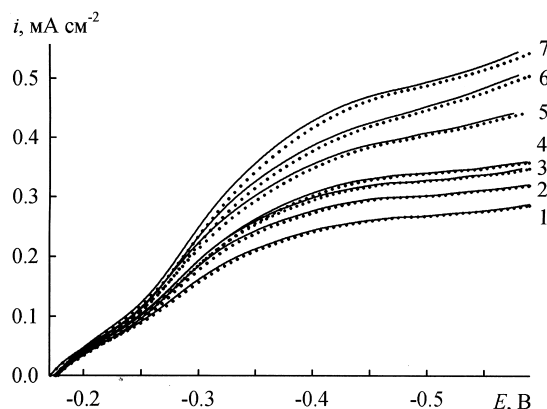


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на серебряном ВДЭ в растворе, содержащем $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида и $92.3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$. $v = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость вращения, $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$: 1 — 500; 2 — 700; 3 — 850; 4 — 1000; 5 — 1500; 6 — 2000; 7 — 2500. Поляризационные кривые с учетом и без учета (пунктир) омических потерь.

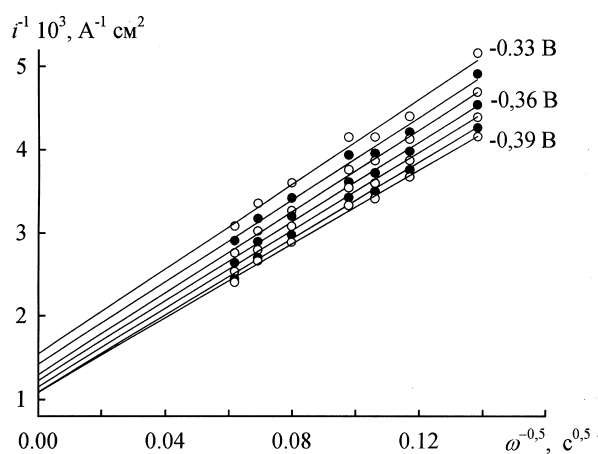


Рис. 2. Зависимости $i^{-1} - \omega^{-0.5}$, полученные при разных потенциалах. Состав раствора, как на рис. 1.

превышала экспериментальные погрешности в растворах с концентрацией ионов натрия $0.05 - 0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Исправленные поляризационные кривые с учетом обратной реакции [4] анализировали в координатах Коутецкого—Левича $i^{-1} - \omega^{-0.5}$ при разных потенциалах (рис. 2). Представление данных в этих координатах позволяет разделить кинетическую и диффузионную составляющие тока:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}}, \quad (2)$$

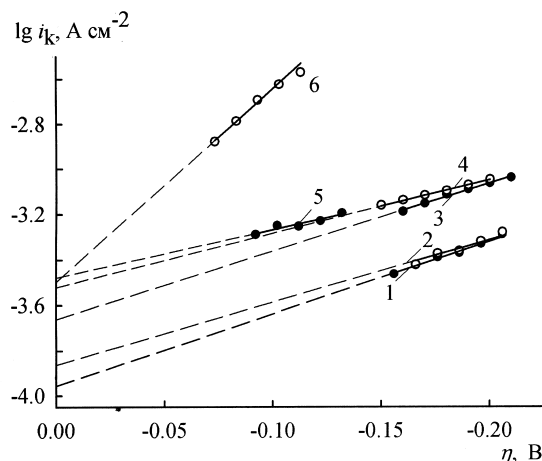


Рис. 3. Зависимости логарифмов кинетических токов $\lg i_k$ от перенапряжения, полученные в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 моль·л⁻¹ карбамида и разное количество NaClO_4 : C_{Na^+} , моль·л⁻¹: 1 — 0.0507; 2 — 0.0693; 3 — 0.0923; 4 — 0.124; 5 — 0.250; 6 — 1.0007.

здесь D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода [9].

Величины кинетических токов i_k , полученные при экстраполяции зависимостей $i^{-1} \sim \omega^{-0.5}$ на нулевое значение $\omega^{-0.5}$, представляли в тафелевских координатах $\lg i_k - \eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α (рис. 3). Величины кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в карбамидных растворах с разным содержанием ионов натрия приведены в таблице.

Токи обмена восстановления тиосульфатного комплекса серебра зависят от концентрации Na^+ . На рис. 4 приведены зависимости $\lg i_o$ от логари-

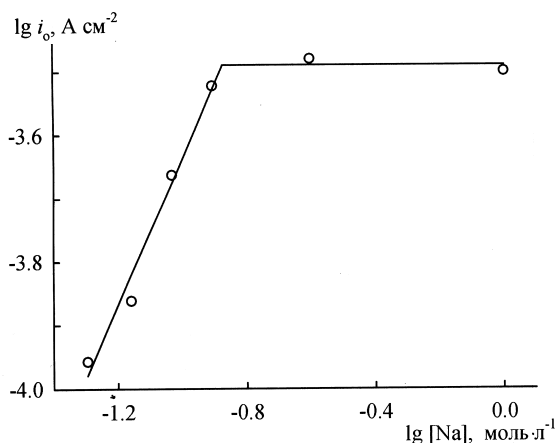


Рис. 4. Зависимость логарифмов токов обмена $\lg i_o$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия.

фма равновесной концентрации ионов натрия $\lg [\text{Na}^+]$. В интервале концентраций C_{Na^+} 0.051—0.124 моль·л⁻¹ порядок электрохимической реакции по ионам натрия $p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{Na}]}$ [10] равен $0.93 \approx 1$, при

большой концентрации порядок близок к нулю. Это свидетельствует о том, что в состав разряжающейся комплексной частицы входит катион натрия Na^+ . Так же, как при катодном восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода — диметилформамид [4], электрохимически активным комплексом является внешнесферный ассоциат $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Увеличение концентрации катионов Na^+ сдвигает равновесие химической реакции (1) в сторону образования $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Этот комплекс становится доминирующим в растворе и дальнейший рост концентрации Na^+ не влияет на скорость восстановления комплекса, порядок реакции по ионам натрия становится равным нулю.

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса k можно определить по уравнению Геришера [11, 12]:

$$k = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{Na}]} - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]} \quad (3)$$

В диапазоне концентраций ионов натрия 0.051—0.124 моль·л⁻¹ величина k составляет 0.79—0.86 ≈ 1 (таблица). При большей концентрации ионов нат-

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих карбамид

C_{Na^+} моль·л ⁻¹	$\lg [\text{Na}^+]$	E , В	$\lg i_o$, А·см ⁻²	α	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{Na}]}$	$\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]}$	k
0.051	-1.599	-0.174	-3.96	0.20	0.934	0.011	0.79 ~1
0.069	-1.483	-0.172	-3.86	0.19	0.934	0.005	0.86 ~1
0.092	-1.246	-0.170	-3.66	0.17	0.934	0.005	0.86 ~1
0.124	-1.145	-0.170	-3.52	0.14	0.934	0.005	0.86 ~1
0.250	-0.763	-0.168	-3.48	0.13	0.014	0.005	-0.06 0
1.001	-0.044	-0.157	-3.50	0.50	0.014	0.015	-0.12 0

рия $k \approx 0$. Отрицательные значения k (таблица) обусловлены положительным значением $\frac{\partial E}{\partial \lg[\text{Na}]}$.

При добавлении в раствор “индифферентного” электролита NaClO_4 стационарный потенциал смещается в область более положительных значений, что является характерным признаком внешнесферного комплексообразования [6]. Уменьшение величины k до нуля при $C_{\text{Na}^+} > 0.124$ моль·л⁻¹ также объясняется образованием доминирующего в объеме раствора внешнесферного комплекса $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Приведенные данные по определению среднего координационного числа электрохимически активного комплекса показывают, что уравнение (3) возможно применять и для определения k внешнесферного комплекса.

Таким образом, при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра в карбамидном растворе электрохимически активной частицей является внешнесферный комплекс $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

РЕЗЮМЕ. Методом обертового дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:25$), 1 моль·л⁻¹ карбаміду та різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00$ моль·л⁻¹). Карбамід змінює структуру водного розчину і сольватацію йонів. Встановлено, що струми обміну відновлення комплексів срібла ($\lg i_0 = -3.96\text{—}-3.50$ А·см⁻²) і значення коефіцієнтів переносу ($0.13\text{—}0.50$) залежать від концентрації йонів натрію. Визначено порядок електрохімічної реакції за йонами натрію $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg[\text{Na}]$ і середнє координаційне число йона, що розряджається, k . У діапазоні концентрацій йонів натрію $0.051\text{—}0.124$ моль·л⁻¹ значення $p = 0.93 \approx 1$, а величина k складає $0.79\text{—}0.86$. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла в присутності карбаміду є зовнішньосферний асоціат $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

SUMMARY. The electroreduction of silver thiosulfate complexes from solutions containing 1 mmol·L⁻¹ carbamide and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} = 1.00$ mol·L⁻¹) has been studied by the rotating disk electrode method. Carbamide changes the structure of aqueous solution and ion solvation. It has been found that the exchange currents of the reduction of silver complexes ($\lg i_0 = -3.96$ to -3.50 A·cm⁻²) and the values of transfer coefficients α ($0.13\text{—}0.50$) depend on sodium ion concentration. The electrochemical reaction order for sodium ions $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg[\text{Na}]$ and the mean coordination number of ion being discharged, k , have been determined. In the sodium ion concentration range $0.051\text{—}0.124$ mol·L⁻¹, $p = 0.93 \approx 1$, and k is $0.79\text{—}0.86$. Electrochemically active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes in the presence of carbamide is the outersphere associate $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Minerals Engineering. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Ситтин М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23-24. -P. 3429—3441.
4. Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 46—50.
5. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
6. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
7. Вандышев В.И. // Журн. физ. химии. -2008. -82, № 6. -С. 1089—1092.
8. Королев В.П. // Журн. структурн. химии. -2008. -49, № 4. -С. 688—695.
9. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
11. Gerischer H. // Z. Phys. Chem. -1953. -202. -S. 292—301.
12. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

УДК 544.653.22:538.975

М.М. Воробець, Г.І. Воробець, А.Г. Волощук, Я.Ю. Тевтуль, В.М. Ткач

ВПЛИВ СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ ТА ЛЕГУЮЧИХ ДОМІШОК НА ПОРОУТВОРЕННЯ І СТРУКТУРНУ МОДИФІКАЦІЮ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ CdTe

Досліджено вплив легуючих домішок арсену, хлору, цинку і способу хімічної обробки на зміну морфології поверхні та особливості структурно-фазової модифікації приповерхневого шару твердих розчинів CdTe, анодованих у сумішах $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що поверхнева густина пор корелює з концентрацією легуючих домішок у високоомному *p*-CdTe. У твердих розчинах заміщення *n*-CdZnTe пороутворення практично відсутнє. Хімічна обробка зразків перед анодуванням, як і наявність домішки арсену, забезпечує більшу морфологічну однорідність поверхні під час пороутворення в CdTe. Домішка хлору сприяє інтенсифікації процесу електрохімічного травлення, а продукт реакції CdCl_2 виділяється на поверхні у вигляді наноструктур товщиною 10–100 нм та довжиною до 10–30 мкм.

ВСТУП. Напівпровідникові матеріали та їх багатошарові, нанотрубчасті, нанодисперсні та інші композиційні утворення у вигляді поруватих систем все ширше застосовуються в технології сучасної оптоелектроніки, зокрема під час виготовлення оптоелектронних пристроїв для телекомунікаційних систем [1–3]. Якщо методи формування поруватого кремнію (por-Si) достатньо вивчені і, в основному, базуються на електрохімічному травленні кристалічного Si, то системи на основі кадмій телуриду, в більшості випадків формують шляхом його електрохімічного осадження на наноструктуровані підкладки, зокрема на por-Si [2, 3]. Відомо методика формування наноструктур на поверхні CdTe та Si дією імпульсного лазерного випромінювання [1, 4]. Проте маловивченими залишаються питання пороутворення в твердих розчинах CdTe анодуванням та впливу легуючих домішок на цей процес.

Мета роботи — дослідження особливостей фізико-хімічних закономірностей пороутворення в CdTe з домішками елементів II, V, VII груп.

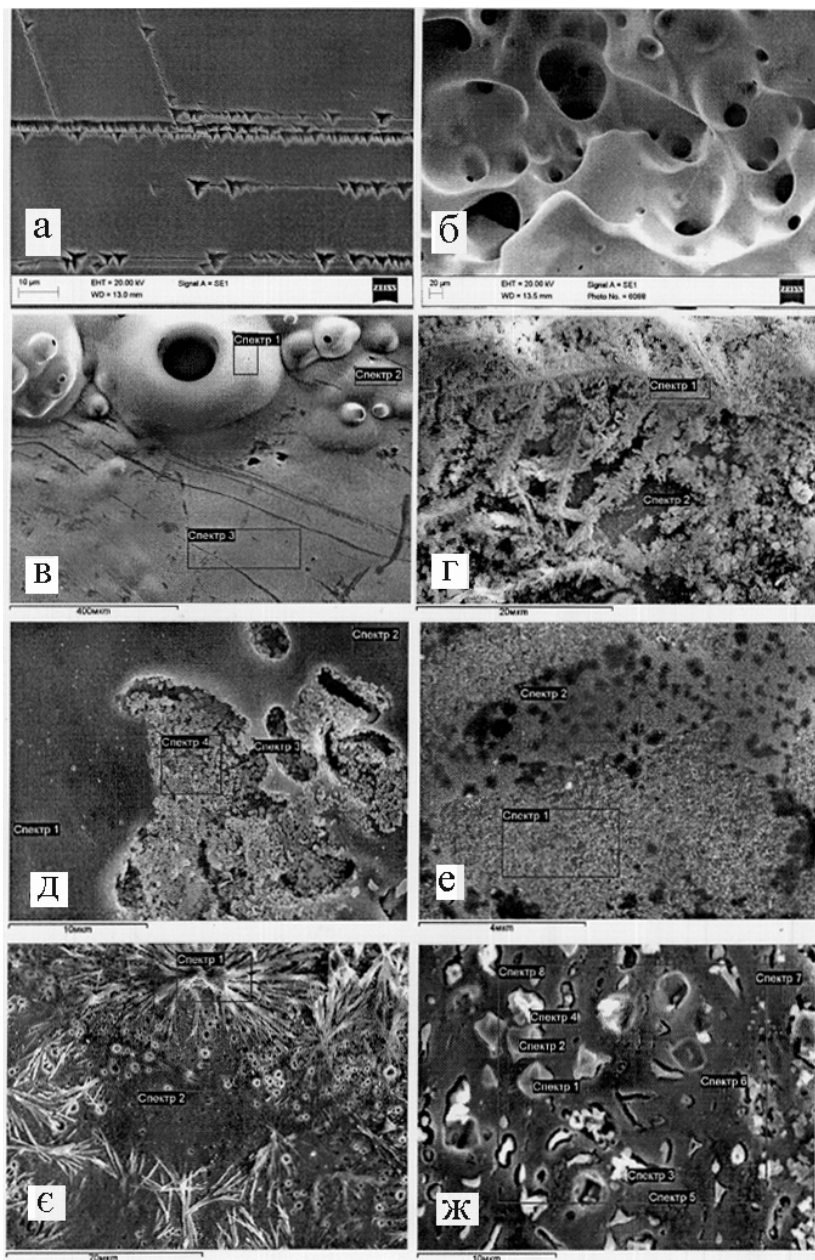
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Об'єкт дослідження — високоомні кристали CdTe *p*-типу провідності, леговані арсеном та хлором, а також твердий розчин CdZnTe з концентрацією домішок $0.4\text{--}1.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$. Анодне розчинення проводили в електрохімічній комірці з платиновим контрелектродом за кімнатної температури та густини струму $0.5\text{--}15 \text{ мА/см}^2$, час анодування — від 30 с до 15 хв. Розчини для хімічної обробки та електроліт готували з реактивів марки ос.ч. таких концентрацій (% мас.): HCl–37, HNO_3 –76, HF–48, CH_3OH –96. Використовували електроліти — суміш $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ з об'єм-

ним співвідношенням 1:1:0 для CdTe : As і CdZn : Te та $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ з об'ємним співвідношенням 3:1:1 для CdTe:Cl.

Для порівняння дії травників досліджували як хімічне, так і електрохімічне травлення. Анодування проводили на зразках без попередньої хімічної обробки та після поліруючого травлення в 4 %-му розчині Br_2 у метанолі. Морфологічні особливості поверхні після анодування та хімічного травлення досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на установці ZEISS EVO 50XVP (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Бакуля, Київ), поелементний склад приповерхневих шарів визначали методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу з допомогою енергодисперсійного аналізатора рентгенівських спектрів INCA 450 (Oxford).

Для формування високоякісної поверхні CdTe перед основними технологічними операціями використовують поліруюче хімічне травлення у бромовмісних сумішах [5]. За наявності структурних неоднорідностей у приповерхневих шарах кристалу така обробка дозволяє, як встановлено експериментально (рис. 1, а), ефективно декорувати структурно-домішкові дефекти, виходи ліній дислокацій та ін. При цьому поверхня збагачується елементарним телуром [6]. Застосування сумішей травників $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ приводить до зміни складу та структури поверхневого шару кристалів [7]. Це вказує на доцільність використання таких травників для електрохімічного травлення з метою створення наноструктурованих, в тому числі поруватих, систем.

Морфологію поверхні кристалів CdTe : Cl після електрохімічного та хімічного травлення по-

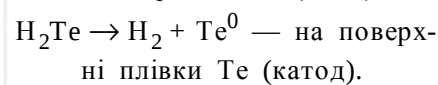
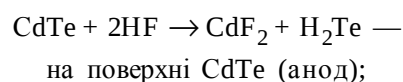


РЕМ-зображення поверхні твердих розчинів CdTe з домішками Cl (*а-г*), As (*д-є*), Zn (*ж*) після хімічного (*а, в, д*) та електрохімічного (*б, г, е, є, ж*) травлення.

казано на рис. 1, *б* та *в* відповідно. Під час анодування відбувається формування макропоруватої структури з розмірами діаметрів пор 10–20 мкм, які під час розтравлювання об'єднуються у вигляді отворів неправильної форми розмірами до 50–100 мкм.

На поверхні кристалів після хімічного травле-

ння спостерігаються тільки окремі пори розмірами ~100 мкм, навколо яких симетрично розташовані співрозмірні з отворами потовщені області (рис. 1, *в*). Аналіз поелементного складу приповерхневих шарів зразків CdTe : Cl (таблиця) дозволяє говорити про підвищений вміст кисню і перевищення телуру (~ в 1.5 разів) над кадмієм. В абсолютних одиницях концентрація кисню і телуру зменшується з віддаленням від пори (таблиця, рис. 1, *в*, спектри 1–3). Насичення поверхневого шару киснем, так само як і присутність карбону, можна пояснити тривалим знаходженням зразка на повітрі після хімічної обробки і можливим формуванням окисно-карбонатних сполук кадмію і телуру. Більш імовірними є сполуки TeO_2 та CdTeO_3 [8]. Збагачення поверхні телуром зумовлене виключно хімічним травленням CdTe в $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$. Ймовірно, що в цьому випадку, як і під час хімічної обробки CdTe у розчині Br_2 в HBr [6], на поверхні CdTe формуються області мікрокатодів та мікроанодів і відбувається локальний електрохімічний процес з виділенням елементарного телуру:



Вважають [7], що формування шару CdF_2 приводить до швидкого насичення кадмієм приконтального шару травника і збагачення ним поверхні CdTe, чого експери-

ментально не виявлено. Це, можливо, зумовлено наявністю в кадмій телуриді легуючої домішки хлору. Вона під час розчинення CdTe створює в приконтатному шарі умови, подібні до умов травлення напівпровідника в суміші $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$, що в свою чергу сприяє „вимиванню” кадмію з поверхневого шару CdTe.

Результати електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу поелементного складу приповерхневих шарів твердих розчинів CdTe після різних умов анодування

Спект-ри	Елементний склад приповерхневого шару, % ат.							Найбільш імовірні продукти реакцій
	C	O	Cl	Cd	Te	Zn	F	
CdTe:Cl, після попередньої обробки, кінцевий етап хімічного травлення (рис. 1, в)								
1	7.35	49.53		17.07	26.05			CdTeO ₃ +Te
2	11.55	47.05		17.15	24.26			
3	12.25	47.37		16.93	23.45			
Зразок CdTe:Cl, після попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, з)								
1	13.46	21.27		16.68	10.17		38.42	CdTeO ₃ +CdF ₂ +TeF ₆
2	10.46	15.52		12.26	29.37		32.39	CdTeO ₃ +CdTe+TeF ₄ +Te
CdTe:As, без попередньої обробки, хімічне травлення (рис. 1, д)								
1	14.31	35.73	2.08	20.12	27.76			CdTeO ₃ +CdTe+CdCl ₂ +Te
2	9.34	37.73	2.50	21.43	29.00			(плівка)
3	38.48	25.86	2.60	9.30	23.76			CdTeO ₃ +CdCl ₂ +Te (плівка)
4	18.68	31.64	1.98	16.86	30.84			TeO ₂ +CdTe+CdCl ₂
CdTe:As, без попередньої обробки, початковий етап електрохімічного травлення (рис. 1, е)								
1	13.67	19.68	1.67	29.76	35.21			CdCl ₂ +CdTe+TeO ₃
2	0.00	5.56	1.15	46.50	46.79			CdTe
CdTe:As, без попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, є)								
1	0.00	32.36	37.45	18.89	11.29			CdCl ₂ +TeO ₃
2	5.49	42.38	4.57	22.68	24.88			CdTeO ₃ +CdTe+TeCl ₂
CdZnTe, без попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, ж)								
1	8.32	4.33	3.51	1.94	81.43	0.48		CdCl ₂ +Te
2	3.89	2.35	3.93	1.50	88.34	0.00		
3	12.08	10.80	3.70	7.15	65.86	0.41		CdCl ₂ +Te
4	10.19	9.82	4.06	3.74	72.13	0.06		
5	10.23	24.63	5.65	20.70	37.67	1.12		CdCl ₂ +CdZnTe+TeO _x
6	7.61	26.65	5.59	20.68	38.83	0.65		
7	8.89	31.76	4.34	17.37	37.12	0.52		
8	9.54	27.09	4.37	15.64	42.27	1.08		CdCl ₂ +CdZnTe+TeO _x

У приповерхневому поруватому шарі кристалу CdTe:Cl, сформованого анодуванням, співвідношення між компонентами в загальному зберігаються, а після перебування його на повітрі спостерігається внутріпористе окиснення з утворенням CdO, TeO₂ та CdTeO₃ (таблиця). На відміну від хімічного травлення в цьому випадку на периферійній частині області анодованого кристалу формується поверхнева плівка (рис. 1, з) продуктів реакції, яка містить оксиди і флуориди кадмію та телуру. Вона збагачена кадмієм і, ймовірно, має склад CdTeO₃:CdF₂:TeF₆ або CdO:TeO₂:CdF₂:TeF₆ (таблиця, рис. 1, з, спектр 1). Припо-

верхневий шар CdTe:Cl товщиною ~1 мкм під плівкою збагачений телуrom (рис. 1, з, спектр 2). За кількісними оцінками рентгенівського мікроаналізу він містить по ~25 % CdTe і TeO₂ та ~40 % TeF₄ (CdTe:TeO₂:TeF₄ = 5:5:8). За наявності CdTeO₃ можливий інший варіант продуктів реакції: CdTeO₃+CdTe+TeF₄+Te.

Для виявлення закономірностей впливу попередньої хімічної обробки та типу легуючої домішки на результати процесу анодування досліджували особливості структурно-фазової модифікації приповерхневих шарів зразків CdTe:As після короточасного (~40 с) локального хімі-

чного травлення (рис. 1, д) та на початковому (1 хв, рис. 1, е) і кінцевому (8 хв, рис. 1, є) етапах електрохімічного травлення.

Результати аналізу поелементного складу за спектрами 1–4 (рис. 1, д) добре узгоджуються з даними [5–8]. За спектрами 1, 2 можна прогнозувати наявність сполук $\text{CdTe} : \text{CdTeO}_3 : \text{CdCl}_2 : \text{Te}$ у співвідношенні 7:12:1:10. Малий вміст CdCl_2 зумовлений його розчиненням і вилученням під час промивання кристалів після травлення. Згідно зі спектром 3, для області, в якій має місце латеральне (в напрямку, паралельному до поверхні кристалу) травлення, на поверхні зразка формується плівка, збагачена Te, а співвідношення продуктів реакції складає $\text{CdTeO}_3 : \text{CdCl}_2 : \text{Te} = 8:1:16$. На наступному етапі травлення якісний і кількісний склад плівки змінюється (формується TeO_2 у вигляді гранул, спектр 4), а співвідношення компонентів можна представити як $\text{CdTe} : \text{TeO}_2 : \text{CdCl}_2 = 15:16:1$. Кадмій телурид тут наявний з базового кристалу через малу товщину гранульованого шару TeO_2 , яка, згідно РЕМ-зображенням, сягає $\sim 0.2\text{--}0.5$ мкм.

Морфологія поверхні зразків $\text{CdTe} : \text{As}$ після електрохімічного травлення більш однорідна. Однак на початковому етапі травлення також спостерігаються локальні неоднорідності (області спектра 1 і 2), що може бути зумовлено відсутністю попередньої хімічної обробки зразків перед анодуванням. Зауважимо, що на початковому етапі електрохімічного травлення приповерхневий шар $\text{CdTe} : \text{As}$ має стехіометричний склад (спектр 2), рівень окиснення незначний, а концентрація домішок As менше 1 % (практично не ідентифікується рентгенівським мікроаналізом). Поверхнева густина ямок травлення становить $\sim 10^9\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$. Під час травлення стехіометричний склад порушується, збільшується вміст телуру (рис. 1, е, спектр 1), що характерне і для хімічного травлення CdTe в суміші $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ [6]. Продуктами реакції за цих умов є CdCl_2 і TeO_3 , а їх співвідношення можна записати як $\text{CdCl}_2 : \text{TeO}_3 = 1:6$. Продовження процесу анодування супроводжується формуванням поруватого шару і утворенням на його поверхні нанониткових структур з продуктів реакції (рис. 1, є). Мікроаналіз утворених формувань засвідчує співвідношення продуктів реакції як $\text{CdCl}_2 : \text{TeO}_3 = 19:11$ (рис. 1, є, спектр 1). Мікродослідження морфології поверхні цих наноструктур показують, що розміри їх можуть сягати $10\text{--}100$ нм у діаметрі та довжиною $\sim 10\text{--}30$ мкм.

Морфологія поверхні поруватого шару кри-

сталів $\text{CdTe} : \text{As}$ характеризується більшою однорідністю порівняно з кристалами $\text{CdTe} : \text{Cl}$. За наявності повітря поруватий шар $\text{CdTe} : \text{As}$ також окиснюється до CdTeO_3 (рис. 1, є; спектр 2, таблиця). В обох випадках поверхнева густина пор за оцінками мікроскопічних досліджень має порядок $n_{ps} \sim 1.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Це добре узгоджується з величиною концентрації легуючих домішок для таких зразків $n_p \sim 0.4\text{--}1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Наявність кореляції між поверхневою густиною пор та концентрацією легуючих домішок дає підстави говорити про подібність механізмів анодування CdTe та Si і значний вплив діркової компоненти струму в зразках p -типу провідності на процес і результати електрохімічного травлення. Природно чекати, що в зразках n - CdTe анодування не приводитиме до інтенсивного пороутворення або пороутворення взагалі буде відсутнім.

Для перевірки такої гіпотези проведено електрохімічне травлення n - CdZnTe в суміші $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$. Вибір цинку в якості домішки обумовлений тим, що у технології вирощування твердих розчинів CdZnTe його використовують для стабілізації кристалічної ґратки CdTe . Як і очікувалось, за однакових умов експерименту (величина струму анодування $I = 1\text{--}12$ мА, тривалість процесу $2\text{--}12$ хв) на поверхні анодованого n - CdZnTe (рис. 1, ж) спостерігаються тільки окремі поодинокі кратери невеликих розмірів (~ 1 мкм). В той же час інтенсивно формуються острівки плівки Te ($80\text{--}90$ % ат.) розміром до 2 мкм (рис. 1, ж, спектри 1, 2). Поверхневі утворення в області спектрів 3, 4 (рис. 1, ж) дещо збагачені кадмієм, про що свідчить підвищення їх яскравості на РЕМ-зображеннях. Враховуючи розподіл елементів у цих спектрах, можна говорити про наявність, поряд з CdCl_2 , характерним для спектрів 1, 2, також оксиду CdO в спектрах 3, 4 (таблиця). Базова область CdZnTe (спектри 5, 6, 7) окиснюється менше порівняно зі зразками $\text{CdTe} : \text{Cl}$ та $\text{CdTe} : \text{As}$. Співвідношення продуктів реакції в аналізованому шарі таке: $\text{CdZnTe} : \text{CdCl}_2 : \text{TeO}_x = 17:3:20$. Спектр 8 на рис. 1, ж відображає інтегральну картину поелементного складу приповерхневого шару зразка, що корелює зі спектрами 5–7, записаними для базового кристалу, з урахуванням особливостей спектрів 1–4.

ВИСНОВКИ. Результати експериментальних досліджень впливу попередньої хімічної обробки і типу домішок у твердих розчинах CdTe на процеси електрохімічного травлення та їх наслідки до-

звояють стверджувати наступне. Фізико-хімічні процеси, що відбуваються під час анодного розчинення CdTe та Si [8], подібні і залежать від концентрації акцепторних домішок у них; поверхнева густина пор корелює з концентрацією легуючих домішок у високоомному *p*-CdTe, легovanому арсеном або хлором. Застосування попередньої хімічної обробки в бромметанольному розчині стабілізує поверхню CdTe і забезпечує більшу однорідність розподілу початкових ямок травлення під час пороутворення в CdTe; аналогічні ефекти спостерігаються і за наявності в CdTe домішки As. Домішка хлору сприяє інтенсифікації процесу електрохімічного травлення, а продукт реакції CdCl_2 може формувати на поверхні наноструктурований шар товщиною 10—100 нм та довжиною до 10—30 мкм. У твердих розчинах заміщення *n*-CdZnTe пороутворення за подібних умов електрохімічного травлення практично відсутнє.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние легирующих примесей арсена, хлора, цинка и способа химической обработки на морфологию поверхности и особенности структурно-фазовой модификации приповерхностного слоя твердых растворов CdTe, анодированных в смесях $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$. Показано, что поверхностная плотность пор коррелирует с концентрацией легирующих примесей в высокоомном *p*-CdTe. В твердых растворах замещения *n*-CdZnTe порообразование практически отсутствует. Химическая обработка образцов перед анодированием, как и наличие примесей As, обеспечивает большую морфологическую однородность поверхности при порообразовании в CdTe. Примесь хлора приводит к интенсификации процесса электрохимического травления, а продукт реакции CdCl_2 выделяется на поверхности в виде наноструктур толщиной 10—100 нм и длиной до 10—30 мкм.

Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля, Київ

SUMMARY. Influence of doping impurity As, Cl, Zn and a way of chemical processing on morphology of a surface and feature of structurally-phase updating of an under surface layer of CdTe solid solutions anodized in mixes $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ is investigated. It is shown, that the superficial density of pitting in porous layer is correlated with concentration of impurity in high-resistance *p*-CdTe. In solid solutions of replacement *n*-CdZnTe the formation of porous layer practically is absent. Chemical processing of samples before anodizing, as well as presence of impurity As provides the more morphological uniformity of a surface at the formation of porous layer in CdTe. Impurity Cl leads to an intensification of process of electrochemical etching, and reaction product CdCl_2 is allocated for surfaces in a kind nano structures with thickness 10—100 nanometer and length to 10—30 micron.

1. Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузан Л.Ф. и др. // Физика и техника полупроводников. -2005. -39, № 9. -С. 1064—1067.
2. Montes L., Muller F., Gaspard F., Herino R. // Thin Solid Films. -1997. -297, № 1-2. -P. 35—38.
3. Hong-Bin Yao, Xiao-Bo Li, Si-Yuan Ai, Shu-Hong Yu. // Nano Res. -2010. -P. 81—91.
4. Vorobets G.I., Vorobets M.M., Fedorenko A.P. // Functional Materials. -2005. -12, № 1. -P. 107—113.
5. Томашик З., Стратійчук І., Томашик В., Дригубка С. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. -2005. -Вип. 38. -С. 441—448.
6. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. // Журн. прикл. химии. -1992. -65, № 4. -С. 923—925.
7. Томашик В.Н., Сава А.А. // Неорган. материалы. -1990. -26, № 6 -С. 1189—1192.
8. Сава А.А., Томашик В.Н., Мизецкая И.Б., Ткач В.Н. // Журн. прикл. химии. -1987. -№ 1. -С. 34—39.
9. Воробець М.М., Воробець Г.І., Волощук А.Г., Тевтуль Я.Ю. // Наук. вісн. Чернівецьк. ун-ту. Хімія. -2009. -Вип. 453. -С. 69—74.

Надійшла 05.05.2010

УДК 547.812.6 + 547.824 + 548.737

А.Н. Борисевич, Л.С. Самойленко, В.Н. Брицун, А.Н. Чернега, М.О. Лозинский

**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИНА
И 1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-6-ТИОНА ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ
3-АМИНО-N-ФЕНИЛ-2-БУТЕНТИОАМИДА С 2-ЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТОНИТРИЛАМИ**

Исследованы гетероциклизации 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида с 2-замещенными ацетонитрилами, которые протекают по схемам [4+2]- и [3+3]-циклоконденсаций с образованием производных 1,2-дигидро- и 1,2,3,6-тетрагидропиридина. Общая особенность этой группы реакций — взаимодействие активной метиленовой группы замещенного ацетонитрила с енаминным углеродом C³ 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида. Выяснено, что реакционная способность функциональных групп 2-замещенных ацетонитрилов по отношению к N-атому фениламиногруппы 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида находится в таком порядке: COOEt > CN > CONH₂. Реакция, которая затрагивает тиоамидный C-атом 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида, реализуется только в случае использования цианоацетамида.

ВВЕДЕНИЕ. 3-(R-амино)-2-бутентииоамиды (3-аминотииоакриламиды) являются полифункциональными реакционноспособными реагентами, вследствие чего широко применяются в органической химии для синтеза азот- и серусодержащих гетероциклов [1, 2].

Ранее нами была разработана удобная методика получения 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида [3], однако его синтетические возможности оставались нераскрытыми.

Данная работа посвящена исследованию гетероциклизаций 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида с 2-замещенными ацетонитрилами, продукты которых — производные 1,2-дигидро- и 1,2,3,6-тетрагидропиридина. Синтез указанных соединений интересен тем, что в данном классе гетероциклов имеются лекарственные препараты, обладающие антисептическим, противогрибковым и кардиотоническим действием [4]. Производные 2-(ти)-оксопиридина также проявили широкий спектр биологической активности и были предложены в качестве коронарных, анальгетических, антигипертензивных, антидиабетических, диуретических и противовоспалительных средств [5—7].

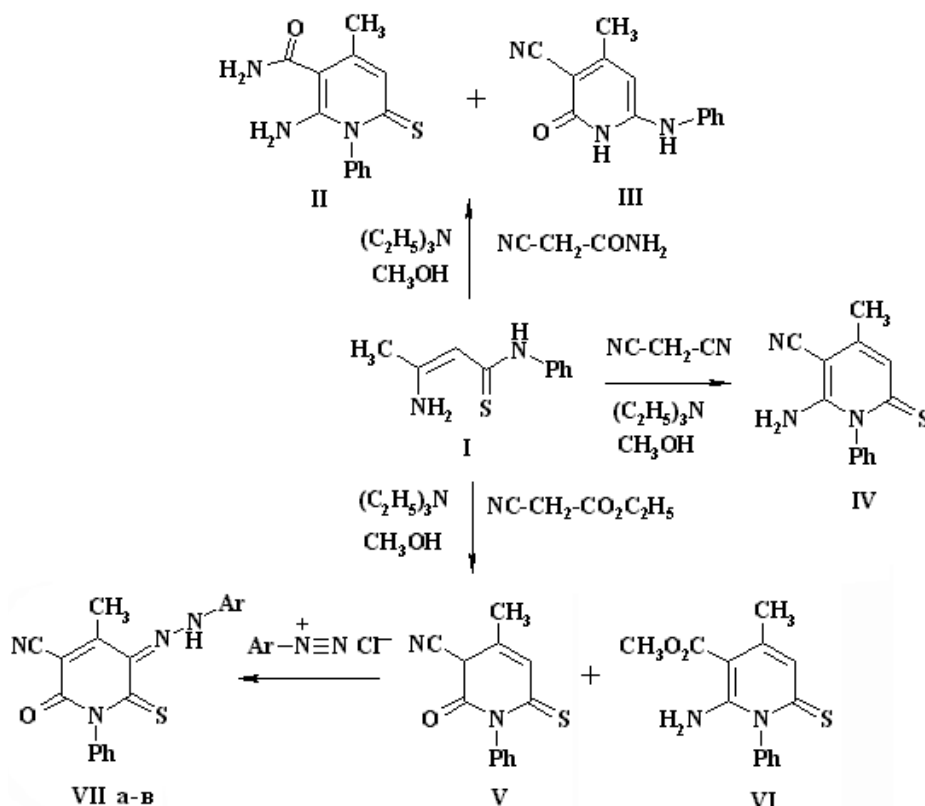
Изучение циклоконденсаций 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида с СН-кислотами, содержащими нитрильную группу (малонодинитрил, цианттиоацетамид и циануксусный эфир), актуально и с позиций выяснения региоселективности и закономерностей протекания данных реакций, поскольку вследствие многофункциональности субст-

ратов и реагентов возможно осуществление как региоспецифических и региоселективных, так и не-селективных процессов.

Выяснено, что данная группа реакций происходит только в присутствии основания (триэтиламина) и такого водоотнимающего/конденсирующего средства, как молекулярные сита 4 Å. На схеме, приведенной ниже, показаны результаты гетероциклизаций 3-амино-N-фенил-2-бутентииоамида с малонодинитрилом, цианоацетамидом и циануксусным эфиром. Реакции осуществляются по схемам [4+2]- и [3+3]-циклоконденсаций, а замещенные ацетонитрилы выступают в роли, соответственно, 1,2-нуклеофилэлектрофильных (полицентровых) и 1,3-динуклеофильных реагентов. Вследствие образования значительного количества смолистых продуктов выходы целевых соединений составляют 39—57 %.

Структура продуктов реакций подтверждена как данными спектроскопии ЯМР ¹H, ИК-, масс-спектрометрии, так и результатами элементного анализа. Строение соединений V доказано также их азосочетанием с солями арилдиазония — при этом были выделены 1,2,3,6-тетрагидропиридин-2-тионы (VII а–в).

В спектрах ЯМР ¹H всех соединений характеристическими являются синглетные сигналы протонов Н³ (Н⁵), группы 4-СН₃ (соответственно 5.97—7.07 и 2.20—2.75 млн⁻¹) и мультиплетные сигналы протонов ароматических колец (7.01—7.68 млн⁻¹). В ИК-спектрах всех синтезированных



Ar = Ph (VII а), 4-CH₃OC₆H₄ (VII б), 4-BrC₆H₄ (VII в).

производных пиридина характеристическими являются полосы поглощения при 3250—2900 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связей С—Н гетероароматических циклов. В ИК-спектрах соединений III, IV, V, VII а-в наблюдаются также полосы поглощения нитрильных групп (2220—2150 см⁻¹), а соединений III, V, VI, VII а-в — карбонильных групп (1700—1650 см⁻¹). Масс-спектры всех производных 1,2-дигидро- и 1,2,3,6-тетрагидропиридина характеризуются наличием пика молекулярного иона.

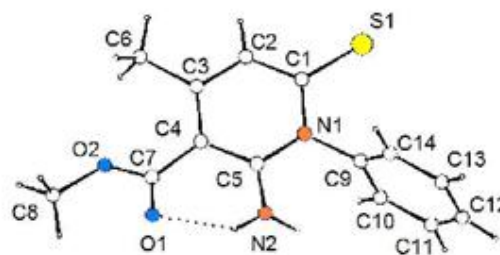
Следует отметить, что в процессе получения соединения VI происходит переэтерификация сложноэфирного фрагмента, и этоксикарбонильная группа исходного циануксусного эфира превращается в метоксикарбонильную группу 1,2-дигидропиридина VI. Поэтому строение соединения VI доказано рентгеноструктурным методом.

Общий вид молекулы VI, а также ее основные длины связей и валентные углы приведены на рисунке. Центральный гетероцикл N(1)C(1–5) плоский (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0.024 Å). В силу

стерических условий бензольное кольцо C(9–14) ему ортогонально — соответствующий двугранный угол составляет 87.8°. Атомы N(1) и N(2) имеют плоскотригональную конфигурацию связей — сумма валентных углов при этих атомах составляет 360.0 и 358.5°. Плоскость связей атома N(2) развернута относительно цикла N(1)C(1–5) лишь на 9.3°. Такая молекулярная конформация благоприятна для эффективного сопряжения между неподеленной электронной парой атома N(2) и π-системой этого цикла. Действительно, связь N(2)–C(5) 1.336 (3) Å, через которую это взаимодействие передается, существенно укорочена по сравнению со стандартным для одинарных связей N(sp²)–C(sp²) интервалом значений 1.43—1.45 Å [8, 9].

Особенностью молекулярной структуры соединения I является образование весьма прочной [10] водородной связи N(2)–H(1)···O(1) (N···O 2.641(3) Å, H···O 1.93(3) Å, NHO 142(2)°), замыкающей шестичленный цикл O(1)C(7)C(4)C(5)N(2)H(1).

Стоит отметить следующее. Если в 1,2-дигидропиридине VI в твердом состоянии аминогруппа NH₂-6 зафиксирована внутримолекулярной во-



Общий вид молекулы соединения VI. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град): S(1)–C(1) 1.681(2), O(1)–C(7) 1.222(3), O(2)–C(7) 1.329(3), O(2)–C(8) 1.442(3), N(1)–C(1) 1.402(2), N(1)–C(5) 1.374(3), N(1)–C(9) 1.446(2), N(2)–C(5) 1.336(3); C(7)O(2)C(8) 116.7(1), C(1)N(1)C(5) 123.0(2), C(1)N(1)C(9) 119.3(2), C(5)N(1)C(9) 117.7(2).

дородной связью (см. рисунок), то в растворе эта группа, вероятно, вращается вокруг связи C–N, так как в спектре ЯМР ^1H ее сигнал проявляется в виде уширенного синглета.

Анализ реакционной способности цианоацетамида, малонодинитрила и циануксусного эфира в реакциях с 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамидом I позволяет обнаружить следующие закономерности.

Общая особенность всех трех реакций — одной из уходящих молекул является аммиак, то есть всегда происходит взаимодействие активной метиленовой группы 2-замещенного ацетонитрила с енаминным углеродом C^3 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамида I. Кроме того, элиминируемыми молекулами являются также сероводород и этанол (образуются, соответственно, при получении соединений III и V). Следует отметить, что анилин при этом не отщепляется. В целом гетероциклизации обычно осуществляются по тиаамидному N-атому 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамида I и CH_2 -группе замещенного ацетонитрила (схема циклизации [4+2]) и только в реакции тиаамида I с цианоацетамидом реализуется топология типа [3+3], характеризующаяся взаимодействием N-атома карбамоильной группы цианоацетамида с тиаамидным C-атомом.

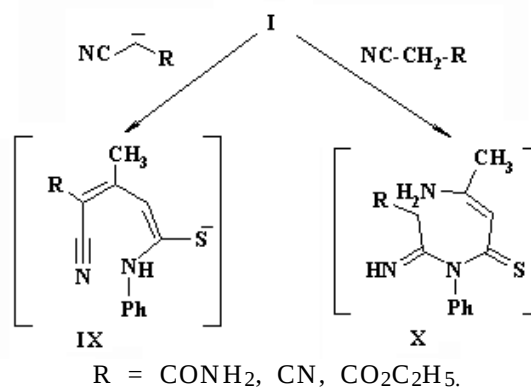
Гетероциклизации цианоацетамида с тиаамидом I протекают преимущественно с участием метиленовой и нитрильной групп (выход 1,2-дигидропиридина II 42 %), и в меньшей мере — с вовлечением метиленовой и амидной групп (выход 1,2-дигидропиридина III 12 %).

Для реакций циануксусного эфира наблюдается иная региоселективность — доминирует циклоконденсация с участием его метиленовой и сложноэфирной групп (выход 1,2,3,6-тетрагидропиридина V 46 %), и в меньшей степени осуществляется циклизация по метиленовой и нитрильной группам (выход 1,2-дигидропиридина VI 11 %).

Поскольку производные ацетонитрила являются СН-кислотами и в реакции вступают в виде карбанионов [11], а кислотность метиленовой группы промежуточного продукта (X) существенно ниже, чем в исходных реагентах, то более вероятным является прохождение гетероциклизаций через интермедиат IX.

Далее направление реакции зависит от структуры заместителя R: в случае $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ циклизация происходит по N-атому фениламинной группы с участием как сложноэфирной группы

(предпочтительное направление), так и нитрильной группы интермедиата IX. Если $\text{R} = \text{CONH}_2$, то циклоконденсация осуществляется как атака N-атома фениламинной группы по нитрильному фрагменту (доминирующее направление) либо как реакция N-атома карбамоильной группы по тиакарбонильному углероду:



В целом реакционная способность функциональных групп 2-замещенных ацетонитрилов по отношению к N-атому фениламиногруппы 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамида находится в таком порядке: $\text{COOEt} > \text{CN} > \text{CONH}_2$. Реакция 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамида, затрагивающая C-атом тиаамидного фрагмента, протекает только в случае применения цианоацетамида.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian-300 (рабочая частота 300 МГц) в растворах $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в таблетках КВг. Масс-спектры сняты на приборе MX-1321 (70 мэВ, 200 °С). Индивидуальность соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ в системе гексан—хлороформ—этилацетат (25:20:5) на пластинках Sorbfil.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез 6-амино-5-карбамоил-4-метил-1-фенил-1,2-дигидропиридин-2-тиона (II), 6-амино-4-метил-1-фенил-5-циано-1,2-дигидропиридин-2-тиона (IV) и 6-ариламино-4-метил-3-циано-1,2-дигидропиридин-2-она (III). Раствор 1.92 г (0.01 моль) 3-амино-N-фенил-2-бутенттиоамида I, 0.01 моль замещенного ацетонитрила (цианоацетамида, малонодинитрила, циануксусного эфира), 1.01 мл триэтиламина и 2.0 г молекулярных сит 4 Å в 12 мл безводного метанола кипятят 12—21 ч. При охлаждении сита 4 Å вместе с выпавшим осадком соединения II, IV, V отфильтровывали, сушили на воздухе и дважды экстрагировали органическую фазу 3 мл ДМФА при 125—

130 °С. Объединенный экстракт упаривали и выделившийся осадок 1,2-дигидропиридин-2-тиона II, IV, V перекристаллизовывали из ДМФА.

6-Амино-5-карбамоил-4-метил-1-фенил-1,2-дигидропиридин-2-тион (II). Выход 1.09 г (42 %), т.пл. 292—295 °С. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3480, 3400—3000, 1670, 1600, 1550, 1470, 1400, 1310. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , млн^{-1}): 2.23 с (3H, 4-CH₃), 6.34 с (2H, NH₂), 6.77 с (1H, H-3), 7.16 м (2H, Ar), 7.58—7.68 м (5H, Ar+NH₂).

Найдено, %: С 59.95; Н 4.85; N 15.88; S 12.27. C₁₃H₁₃N₃OS. Вычислено, %: С 60.21; Н 5.05; N 16.20; S 12.36. MS-EI: M⁺=259.

6-Амино-4-метил-1-фенил-5-циано-1,2-дигидропиридин-2-тион (IV). Выход 0.94 г (39 %), т.пл. 297—298 °С (из ДМСО). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3400, 3200, 3000, 2150, 1650, 1600, 1530, 1460. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , млн^{-1}): 2.20 с (3H, 4-CH₃), 6.81 с (1H, H-3), 6.91 с (2H, NH₂), 7.18 м (2H, Ph), 7.48–7.59 м (3H, Ph).

Найдено, %: С 64.61; Н 4.65; N 17.43; S 13.16. C₁₃H₁₁N₃S. Вычислено, %: С 64.71; Н 4.59; N 17.41; S 13.29. MS-EI: M⁺=241.

4-Метил-2-оксо-1-фенил-3-циано-1,2,3,6-тетрагидропиридин-6-тион (V). Выход 1.11 г (46 %), т.пл. 263—265 °С (из ДМФА). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3000, 2200, 1640, 1513, 1420, 1330. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , млн^{-1}): 2.34 с (3H, 4-CH₃), 5.94 с (1H, H-3), 7.04 с (1H, H-5), 7.38 м (3H, Ph), 7.56 м (2H, Ph).

Найдено, %: С 64.75; Н 3.93; N 11.87; S 12.93. C₁₃H₁₀N₂OS. Вычислено, %: С 64.44; Н 4.16; N 11.56; S 13.23. MS-EI: M⁺=242.

Метанольный фильтрат упаривали, полувязкий остаток растирали с 5 мл 5 %-го раствора КОН. Затвердевшую массу соединений III, VI отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из 2-пропанола.

4-Метил-6-фениламино-3-циано-1,2-дигидропиридин-2-он (III). Выход 0.27 г (12 %), т.пл. 208—210 °С. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3400, 3200–2900, 2200, 1650, 1590, 1490, 1400. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , млн^{-1}): 2.23 с (3H, 4-CH₃), 5.97 с (1H, H-5), 7.01 м (1H, Ph), 7.36 м (2H, Ph), 7.52 м (2H, Ph), 9.21 с (1H, H-1), 11.52 уш. с (1H, CO–NH).

Найдено, %: С 69.03; Н 5.04; N 18.44. C₁₃H₁₁N₃O. Вычислено, %: С 69.32; Н 4.92; N 18.65. MS-EI: M⁺=225.

6-Амино-4-метил-5-метоксикарбонил-1-фенил-1,2-дигидропиридин-2-тион (VI). Выход 0.30 г (11 %), т.пл. 206—208 °С (из этилацетата). ИК-спектр

(KBr, ν , см^{-1}): 3400, 3250, 3050, 3000, 1660, 1614, 1545, 1450, 1340. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , млн^{-1}): 2.40 с (3H, 4-CH₃), 3.87 с (3H, COOCH₃), 7.07 с (1H, H-3), 7.26 м (2H, Ph), 6.80–7.30 уш. с (2H, NH₂), 7.56—7.67 м (3H, Ph).

Найдено, %: С 61.33; Н 5.30; N 10.24; S 11.90. C₁₄H₁₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 61.29; Н 5.14; N 10.21; S 11.69. MS-EI: M⁺=274.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения VI с линейными размерами 0.32×0.39×0.44 мм было проведено при комнатной температуре на автоматическом CCD-дифрактометре Bruker Apex II (MoK_α-излучение, λ 0.71069 Å, $\theta_{\text{макс}}$ 26.3°, $-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-30 \leq l \leq 30$). Всего было собрано 6897 отражений (2508 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 01$). Кристаллы соединения VI триклинные, a 6.9564(3), b 7.4374(3), c 25.120(1) Å, V 1299.7(1) Å³, M =274.3, Z =4, $d_{\text{выч}}$ =1.40 г/см³, μ =2.48 см⁻¹, F(000) 576, пространственная группа $P2_12_12_1$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [12]. В уточнении использовано 2080 отражений с $I > 3\sigma(I)$ (229 уточняемых параметров, число отражений на параметр 9.1). Все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно). При уточнении была использована весовая схема Чебышева [13] с тремя параметрами: 0.74, 0.61 и 0.39. Окончательные значения факторов расходимости R 0.029 и R_w 0.037, GOF 0.851. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет -0.46 и 0.52 е/Е³. Абсолютная конфигурация структуры (I) была определена по методу Флэка [14]: энантиопольный параметр уточнен до 0.07(9)). Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 799174).

Азосочетание 4-метил-2-оксо-1-фенил-3-циано-1,2,3,6-тетрагидропиридин-6-тиона (V) с хлоридом арилдиазония. К раствору 1.21 г (0.005 моль) 1,2,3,6-тетрагидропиридина V в 5 мл 60 %-го водного раствора ДМФА, содержащего 0.35 г ацетата натрия, при 5 °С прикапывали раствор соли арилдиазония (полученный при действии раствора 0.34 г нитрита натрия в 1.2 мл воды на раствор 0.005 моль ариламина в смеси 1.28 мл концентрированной соляной кислоты и 1.32 мл воды). Суспензию перемешивали 2 ч, отфильтровывали темно-крас-

ний осадок соединения VII а-в и промывали его водой (2×3 мл), 70 %-ным изопропанолом (2×3 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола.

4-Метил-3-фенилгидразоно-1-фенил-6-оксо-5-циано-1,2,3,6-тетрагидропиридин-2-тион (VII а). Выход 1.07 г (62 %), т.пл. 205—207 °С (из этанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3000, 2200, 1700, 1600, 1540, 1440, 1380. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , млн^{-1}): 2.75 с (3H, 4- CH_3), 7.13 м (2H, Ar), 7.40 м (1H, Ar), 7.57 м (7H, Ar), 12.82 уш. с (1H, NH).

Найдено, %: С 66.12; Н 4.32; N 15.85; S 9.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: С 65.88; Н 4.07; N 16.17; S 9.26. MS-EI: $\text{M}^+ = 346$.

4-Метил-3-(4'-метоксифенил)гидразоно-1-фенил-6-оксо-5-циано-1,2,3,6-тетрагидропиридин-2-тион (VII б). Выход 1.05 г (56 %), т.пл. 217—219 °С (из этанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3100, 3000, 2900, 2220, 1670, 1580, 1520, 1420. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , млн^{-1}): 2.71 с (3H, 4- CH_3), 3.86 с (3H, CH_3O), 7.01 д (2H, $J=8.6$ Гц, 4- C_6H_4), 7.11 д (2H, $J=8.6$ Гц, 4- C_6H_4), 7.48–7.54 м (5H, Ph), 12.71 уш. с (1H, NH).

Найдено, %: С 63.67; Н 4.24; N 14.77; S 8.38. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 63.82; Н 4.28; N 14.88; S 8.52. MS-EI: $\text{M}^+ = 376$.

4-Метил-3-(4'-бромфенил)гидразоно-1-фенил-6-оксо-5-циано-1,2,3,6-тетрагидропиридин-2-тион (VII в). Выход 1.08 г (51 %), т.пл. 200—201 °С (из этанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3000, 2220, 1700, 1600, 1540, 1440, 1420, 1390. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, δ , млн^{-1}): 2.63 с (3H, 4- CH_3), 7.24 д (2H, $J=7.5$ Гц, 4- C_6H_4), 7.54 м (4H, Ar), 7.69 м (3H, Ar), 12.88 уш. с (1H, NH).

Найдено, %: С 53.57; Н 2.89; N 12.90; S 7.26. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{OS}$. Вычислено, %: С 53.66; Н 3.08; N 13.17; S 7.54. MS-EI: $\text{M}^+ = 425$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено гетероциклізації 3-аміно-N-феніл-2-бутентіоаміду з 2-заміщеними ацетонітрилами, які перебігають за схемами [4+2]- і [3+3]-циклоприс'єднання з утворенням похідних 1,2-дигідро- і 1,2,3,6-тетрагідропіридину. Загальною особливістю цієї групи реакцій є те, що завжди відбувається взаємодія активної метиленової групи заміщеного ацетонітрилу з енамінім вуглецем C^3 3-аміно-N-феніл-2-бутентіоаміду. З'я-

совано, що реакційна здатність функціональних груп 2-заміщених ацетонітрилів по відношенню до N-атома феніламіногрупи 3-аміно-N-феніл-2-бутентіоаміду розташована в такому порядку: $\text{COOEt} > \text{CN} > \text{CONH}_2$. Реакція, що зачіпає тіоамідний С-атом 3-аміно-N-феніл-2-бутентіоаміду, перебігає тільки у випадку використання ціаноацетаміду.

SUMMARY. The heterocyclizations of 3-amino-N-phenyl-2-butenethioamide with 2-substituted acetonitriles which proceed by cyclocondensation schemes [4+2] and [3+3] resulting in 1,2-dihydro- and 1,2,3,6-tetrahydropyridine derivatives are studied. The general feature of this reaction group is interaction of the active methylene group substituted acetonitrile with 3-amino-N-phenyl-2-butenethioamide enamine carbon C^3 . It is established that 2-substituted acetonitriles functional group reactivity is positioned in the following order relatively to 3-amino-N-phenyl-2-butenethioamide phenylaminogroup N-atom: $\text{COOEt} > \text{CN} > \text{CONH}_2$. The reaction of 3-amino-N-phenyl-2-butenethioamide with affect on the thioamide C-atom can be realized only with usage of cyanoacetamide.

1. Liebscher J., Knoll A. // Z. Chem. -1987. -27. -S. 8—15.
2. Liebscher J., Abegaz B., Knoll A. // Phosph., Sulf. -1988. -35. -P. 5—34.
3. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1967. -3. -С. 1339—1340.
4. Negwer M. Organic chemical drugs and their synonyms. -Berlin: Acad. Verlag, 1994. -Vol. 1. -P. 822.
5. Sabnis R.W., Rangnekar D.W., Sonawane N.D. // J. Heterocycl. Chem. -1999. -36. -P. 333—345.
6. Литвинов В.П. // Успехи химии. -1999. -68. -С. 817—844.
7. Riad B.Y., Abdallah M.N., Sadek E.A., Daboun H.A. // Heterocycles. -1987. -26. -P. 205—238.
8. Alder R.W., Goode N.C., King T.J. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. -1976. -№ 5. -P. 173—178.
9. Burke-Laing M., Laing M. // Acta crystallogr. (B). -1976. -32. -P. 3216—3220.
10. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Ibid. -1981. -37. -P. 1363—1366.
11. Сайкс П. Механизмы органических реакций. -М.: Химия, 1991. -С. 302.
12. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. Crystals: Is. 10, Chemical Crystallography Laboratory. -Oxford: Univ. of Oxford, 1996.
13. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979. -35. -P. 698—699.
14. Flack H.D. // Ibid. -1983. -39. -P. 876—881.

T.M. Prokop'eva, Yu.S. Sadovskii, V.A. Savyolova, T.N. Solomoichenko,
Zh.P. Piskunova, C.A. Bunton, A.F. Popov

PEROXYHYDROCARBONATE AND PEROXOCARBONATE IONS AS TYPICAL α -NUCLEOPHILES IN PHOSPHONYL TRANSFER*

In a search for novel, high-reactivity, α -nucleophiles we examined the kinetics of decomposition of 4-nitrophenyldiethyl phosphonate (NPDEPN) by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$ at pH 7.7–10.4. This system generates HCO_4^- and CO_4^{2-} , and their equilibrium concentrations were calculated with the corresponding equilibrium constants, allowing estimation of second-order rate constants for nucleophilic reactions with NPDEPN, $k_{\text{HCO}_4^-} = 0.006$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}} = 0.18 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (25 °C, $\mu=2.0 \text{ M}$). As shown by comparisons of Bronsted relationships of the rate constants with those for other anionic nucleophiles in dephosphonylation of NPDEPN, HCO_4^- and CO_4^{2-} ions are typical α -nucleophiles. These findings can be significant in selection of optimum conditions for decomposition of various ecotoxics.

INTRODUCTION. Typical inorganic α -nucleophiles such as hypochlorite, hypobromite and hydroperoxide ions, neutral and anionic forms of hydroxylamine, exhibit abnormally high reactivity (α -effect), as expected from Bronsted relationships for “normal” oxygen nucleophiles (aryloxide, alkoxide ions, HO^- and H_2O) [1–4]. Possible applications of these inorganic nucleophiles is their use in systems for efficient destruction of ecotoxics — pesticides, chemical warfare agents, etc. [5–7]. Of special interest are mixtures of hydrogen peroxide with activators [6–12], e.g., alkaline metal and ammonium hydrocarbonates because aqueous $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCO}_3^-/\text{HO}^-$ mixtures contain the strong α -nucleophile, HO_2^- , and an efficient oxidant, HCO_4^- [4, 6–12] allowing design of versatile oxidizing-nucleophilic systems for “green” decomposition of highly toxic phosphorus esters through nucleophilic attack by HO_2^- and other peroxyions, and of sulfide derivatives, e.g., Mustard Gas, by oxidation with HCO_4^- [5, 6]. There is evidence that both HCO_4^- and CO_4^{2-} , which are formed in this system, react as nucleophiles [13–16]. Until recently it was uncertain whether these ions are normal oxygen or α -nucleophiles. Structurally, CO_4^{2-} meets the requirements of α -nucleophiles: i) the nucleophilic center (oxygen) is anionic and is in the second period of the Periodic Table; ii) there are no adjacent substituents sterically hindering attack on the electrophilic center in the substrate; iii) electronegative oxygen with unshared electron pairs is α - to the reaction center of the reagent, which destabilizes the ground state and stabi-

lizes the transition state of the reaction [17, 18]. It is difficult to predict, a priori, the kinetic behavior of HCO_4^- although it should be considerably less nucleophilic than the dianion.

In this work we studied the decomposition kinetics of 4-nitrophenyldiethyl phosphonate (NPDEPN) as a low-toxicity model of some pesticides and chemical agents with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$, and estimated nucleophilicities of aqueous HCO_4^- and CO_4^{2-} (c.f. [16]). Such research can be useful in selection of optimum conditions for decomposition of ecotoxics.

As a source of HCO_3^- we used ammonium hydrogen carbonate because this compound is readily soluble in water, reasonably stable in the presence of hydrogen peroxide, and leaves no inorganic residue after reaction. However, we had to allow for reaction of NH_3 in these conditions.

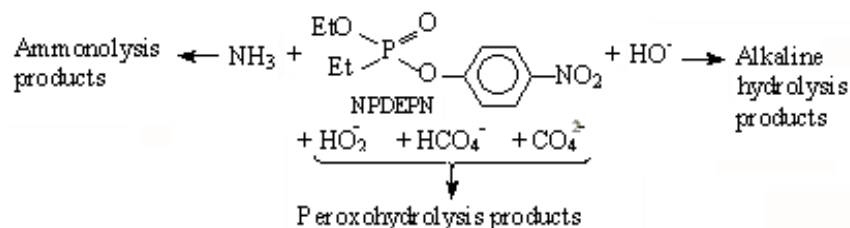
EXPERIMENTAL PART. Synthesis and purification of NPDEPN are described [4]. The analytically pure reagents were 25 % aqueous ammonia, ammonium hydrogen carbonate and chloride, potassium hydroxide and chloride, and bidistilled water. Concentrations of hydrogen peroxide solutions were determined by titration with permanganate ion [19].

Hydrogen peroxide in the working solutions was stabilized by Trilon B (10^{-4} M). Solutions of H_2O_2 — NH_4HCO_3 were equilibrated for ca. 20 min at each pH. The pH was controlled by KOH or by addition of a certain volume of NH_4OH of the known concentration, pH was measured on a Metrohm 744. Kinetics were in water at 25 °C, ionic strength (μ) 2.0, main-

* This research was made possible in part by Award UC2-2489-DO-03 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF).

tained with NH_4HCO_3 , NH_4Cl , or, where necessary, KCl . Reactions were monitored by following the increasing absorbance of 4-nitrophenoxide ion at λ 410 nm on a Genesis 10 UV (Thermo Electron) spectrophotometer. Hydrogen peroxide was in large excess over the substrate ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ M). Decomposition of H_2O_2 during the time of reaction did not cause problems, but it increased slightly if KOH was used to control pH. Calculation of the first-order rate constants was as described [4]. After complete reaction the concentration of 4-nitrophenoxide ion was that of the initial substrate. The reported first-order rate constants are averages of up to 12 results agreeing within 3 %.

RESULTS AND DISCUSSION. Decomposition of NPDEPN in the reaction conditions involves five parallel pathways (scheme) and the very slow reaction with H_2O , which is not kinetically important:



The observed first-order rate constant with respect to substrate, k , s^{-1} is given by equation:

$$k = k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] + k_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-] + k_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3] + k_{\text{HCO}_4^-}[\text{HCO}_4^-] + k_{\text{CO}_4^{2-}}[\text{CO}_4^{2-}], \quad (1)$$

where k_{HO^-} , $k_{\text{HO}_2^-}$, k_{NH_3} , $k_{\text{HCO}_4^-}$, $k_{\text{CO}_4^{2-}}$ are second-order rate constants ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) of the corresponding reactions, and quantities in square brackets are equilibrium concentrations of the nucleophiles. Equation (1) allows calculation of $k_{\text{HCO}_4^-}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}}$ after allowance for contributions of reactions of the other nucleophiles, which are known from independent experiments, and the corresponding concentrations can be estimated with known equilibrium constants. The overall reactions were followed over the pH range 7.67–10.4.

Values of $k_{\text{HO}_2^-}$ and k_{NH_3} were measured independently, and $k_{\text{HO}^-} = 0.15 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ had been determined earlier [4].

Ammonolysis of NPDEPN was studied in aqueous ammonia at $\mu = 2.0 \text{ M}$ (NH_4HCO_3 or KCl), see table 1. Equilibrium concentrations $[\text{NH}_3]$ were

T a b l e 1

Ammonolysis of 4-nitrophenyldiethyl phosphonate (water, $t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 2.0 \text{ M}$ (NH_4HCO_3 or KCl))

pH	$(k - k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-]) \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$	$[\text{NH}_3]_0$	$[\text{NH}_4\text{HCO}_3]_0$	$[\text{NH}_3]$
		M		
9.60	16.6	2.66	2	3.23
10.22	39.1	5.33	2	6.63
10.56	61.9	7.99	2	9.53
10.79 ^a	0.340	0.0266	—	0.0259
11.00 ^a	0.600	0.0533	—	0.0524
11.49 ^a	4.35	0.533	—	0.530

^a Ionic strength was controlled by KCl .

calculated [20] with the acid dissociation constant [21] of NH_4^+ $K_a = 5.66 \cdot 10^{-10}$ and the experimental pH and kinetics fitted equation (2):

$$k - k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] = k_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3]. \quad (2)$$

The rate constant of ammonolysis is $k_{\text{NH}_3} = (6.29 \pm 0.27) \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($r = 0.996$, $s_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$, $n = 6$) and fits the Bronsted equation ($\log k_{\text{amine}} = -7.4 + 0.35pK_a$) for amine reactions with NPDEPN [22].

The second-order rate constant $k_{\text{HO}_2^-}$ and the acid dissociation constant of hydrogen peroxide, K_1 , were measured in aqueous NH_4Cl ($\mu = 2.0 \text{ M}$) and fitted to eqn. (3) as in ref. [4], with allowance for reactions with OH^- and NH_3 :

$$k_1 = k_{\text{HO}_2^-} - \frac{1}{K_1} k_1 [\text{H}^+], \quad (3)$$

where k_1 , $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ is the product of rate constant $k_{\text{HO}_2^-}$ and the fraction of HO_2^- :

$$k_1 = k_{\text{HO}_2^-} \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \frac{k - k_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] - k_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}. \quad (4)$$

The results are in table 2 and with equation (3) fit equation (5):

$$k_1 = (3.51 \pm 0.17) - (3.42 \pm 0.25) \cdot 10^{11} k_1 [\text{H}^+], \quad (5)$$

$$r = 0.982, \quad s_0 = 0.21, \quad n = 9,$$

Table 2

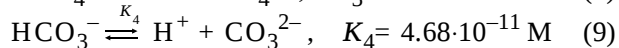
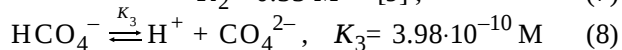
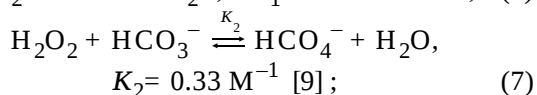
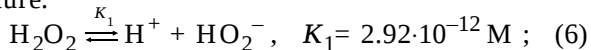
Observed rate constants k of decomposition of 4-nitrophenyldiethyl phosphonate in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HO}^-$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 0.00246 M, $\mu=2.0$ M (NH_4Cl), KOH, 25 °C)

pH	$[\text{NH}_3]$, M	$k \cdot 10^3$, s^{-1}
10.25	1.82	0.622 ± 0.010
10.50	1.89	0.882 ± 0.010
10.75	1.94	1.28 ± 0.02
11.00	1.97	2.30 ± 0.01
11.25	1.98	3.30 ± 0.02
11.50	1.99	4.86 ± 0.02
11.75	1.99	6.68 ± 0.07
12.00	2.00	8.13 ± 0.05
12.25	2.00	9.82 ± 0.07

and, $k_{\text{HO}_2^-} = (3.51 \pm 0.17) \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_1 = (2.92 \pm 0.21) \cdot 10^{-12} \text{ M}$. These values are in reasonable agreement with those in different conditions viz. $k_{\text{HO}_2^-} = 7.3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_1 = 3.16 \cdot 10^{-12} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M}$ (KCl) [4] and $k_{\text{HO}_2^-} = 5.00 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_1 = 4.27 \cdot 10^{-12} \text{ M}$, $\mu = 2.0 \text{ M}$ (KCl) [16].

The constants $k_{\text{HO}_2^-}$ and K_1 in 2 M NH_4Cl are lower than those in 2 M KCl, probably due to specific interactions of H_2O_2 and HO_2^- with NH_3 , and equilibrium formation of hydrogen bond complexes by analogy with interaction of hydroperoxides with tertiary amines [23]. A large excess of ammonia ($[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \approx 800$, table 2) favors formation of such complexes. As shown later, this formation does not significantly affect values of $k_{\text{HCO}_4^-}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}}$.

The calculations were made with equilibria equations (6)–(9), largely with data from the cited literature:



and material balance:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_0 &= [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + \\ &+ [\text{HCO}_4^-] + [\text{CO}_4^{2-}], \quad (10) \\ [\text{H}_2\text{O}_2]_0 &= [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] + \end{aligned}$$

$$+ [\text{HCO}_4^-] + [\text{CO}_4^{2-}]. \quad (11)$$

Equilibrium concentrations of peroxyanions HO_2^- , HCO_4^- and CO_4^{2-} together with related rate constants, k , equilibrium concentrations of ammonia and initial concentrations of hydrogen peroxide are in table 3.

The second-order rate constants for contributions of the peroxocarbonate reactions are given by equation (12), which is derived from equation (1):

$$\Delta k = k_{\text{HCO}_4^-} [\text{HCO}_4^-] + k_{\text{CO}_4^{2-}} [\text{CO}_4^{2-}], \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{where } \Delta k &= k - k_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] - k_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] - \\ &- k_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3], \quad (13) \end{aligned}$$

and table 3 includes values of Δk , equation (13).

It is significant that the overall contribution from the peroxycarbonate ion reactions to the observed rate constant [i.e. $\Delta k/k$ ratio, see eqns. (12) and (1)] is generally 70–90 %, indicating that uncertainties in contributions of the other reactions, eqn. (1), are not very important. Comparison of Δk , for reactions of $[\text{HCO}_4^-]$ and $[\text{CO}_4^{2-}]$ at similar initial $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ shows (table 3) that an increase in pH, and therefore in $[\text{CO}_4^{2-}]$, increases Δk , while $[\text{HCO}_4^-]$ decreases it (runs 2–9, 10 and 16, and 12, 14, and 22). Therefore the main contribution to Δk [equation (12)] is, as expected, from $k_{\text{CO}_4^{2-}} [\text{CO}_4^{2-}]$. Linear correlation, Δk versus $[\text{CO}_4^{2-}]$ neglecting the contribution of reaction with HCO_4^- gives:

$$\begin{aligned} \Delta k &= (0.13 \pm 0.14) \cdot 10^{-3} + (0.181 \pm 0.007) [\text{CO}_4^{2-}], \quad (14) \\ r &= 0.983, \quad s_0 = 6 \cdot 10^{-4}, \quad n = 29, \end{aligned}$$

and $k_{\text{CO}_4^{2-}} = 0.18 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Rate constant $k_{\text{HCO}_4^-}$ can be estimated by the two-parameter correlation equation (12), of Δk versus $[\text{HCO}_4^-]$ and $[\text{CO}_4^{2-}]$ giving equation:

$$\begin{aligned} \Delta k &= -(0.00024 \pm 0.00020) + (0.0063 \pm 0.0025) \cdot \\ &\cdot [\text{HCO}_4^-] + (0.183 \pm 0.006) [\text{CO}_4^{2-}], \quad (15) \\ R &= 0.986, \quad s_0 = 5 \cdot 10^{-4}, \quad n = 29. \end{aligned}$$

As expected, the value of rate constant, $k_{\text{CO}_4^{2-}}$, from this equation is essentially that from eqn. (14). Elimination of the most strongly deviating points does not significantly affect constants for reactions involving $[\text{HCO}_4^-]$ and $[\text{CO}_4^{2-}]$.

Thus, estimated rate constants are $k_{\text{HCO}_4^-} = (0.006 \pm 0.002) \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}} = (0.18 \pm 0.01)$

Table 3

Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyldiethyl phosphonate in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$ (water, $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=2.0\text{ M}$, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]_0=2.00\text{ M}$)

pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, M	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$[\text{NH}_3]$	$[\text{HO}_2^-]$ $\cdot 10^4$	$\Delta k \cdot 10^3$, s^{-1}	$[\text{HCO}_4^-]$ $\cdot 10^2$	$[\text{CO}_4^{2-}]$ $\cdot 10^3$
			M			M	
7.67	0.242	1.22	0.0516	0.202	1.15	9.26	1.72
7.76	0.242	0.891	0.0656	0.248	0.800	9.24	2.12
7.78	0.242	0.973	0.0695	0.259	0.878	9.24	2.22
7.88	0.242	1.01	0.0878	0.326	0.890	9.21	2.78
7.90	0.242	1.10	0.0929	0.341	0.974	9.21	2.91
7.93	0.242	1.24	0.102	0.365	1.11	9.20	3.12
8.09	0.242	1.45	0.151	0.525	1.26	9.13	4.47
8.10	0.242	1.31	0.151	0.537	1.11	9.13	4.57
8.15	0.242	1.60	0.176	0.601	1.38	9.10	5.12
8.22	0.121	0.951	0.206	0.349	0.815	4.60	3.04
8.50	0.178	2.66	0.488	0.963	2.29	6.54	8.22
8.56	0.237	3.15	0.477	1.47	2.60	8.57	12.4
8.60	0.227	3.81	0.515	1.54	3.24	8.16	12.9
8.65	0.236	3.36	0.565	1.78	2.70	8.41	14.9
8.73	0.483	8.12	0.715	4.44	6.52	16.4	35.1
8.90	0.120	2.89	1.03	1.53	2.29	4.09	12.9
8.97	0.125	2.38	1.15	1.85	1.66	4.16	15.5
9.00	0.116	2.66	1.12	1.82	1.95	3.83	15.2
9.16	0.110	3.53	1.62	1.88	2.59	3.39	19.5
9.19	0.0581	2.19	1.81	1.32	1.61	1.78	10.9
9.50	0.219	16.4	2.57	9.07	13.1	5.31	66.8
9.50	0.236	17.2	2.57	9.80	13.6	5.71	71.8
9.56	0.0588	3.83	3.14	2.63	2.70	1.38	19.9
0.72	0.0283	2.91	3.89	1.64	2.08	0.564	11.8
9.75	0.0579	5.27	3.90	3.55	3.77	1.11	24.8
9.90	0.0214	3.01	5.00	1.65	2.11	0.340	10.7
10.08	0.0155	2.86	6.39	1.57	1.89	0.188	8.99
10.40	0.00933	2.74	9.34	1.56	1.57	0.180	6.41
10.40	0.00860	2.23	9.34	1.43	1.10	0.0591	5.91

$\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. There apparently is a contribution of a reaction with HCO_4^- but it is not large and the value of $k_{\text{HCO}_4^-}$ is uncertain. Slightly different values were given earlier [16], because here we use a revised value of $k_{\text{HO}_2^-}$ and K_1 was determined with ionic strength maintained with 2 M NH_4Cl rather than with KCl. The observed rate constants k agree with k_{calc} calculated from equation (1) with values of $k_{\text{HCO}_4^-}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}}$ (fig. 1):

$$k = -(0.23 \pm 0.13) \cdot 10^{-3} + (1.01 \pm 0.02) k_{\text{calc}}, \quad (16)$$

$$r=0.992, \quad s_0=5 \cdot 10^{-4}, \quad n=29.$$

The plot in fig. 1 has unit slope and a near zero intercept, as expected from equation (16), and is based on the data in table 3.

The value of $K_3=3.98 \cdot 10^{-10}$ is reasonable in terms of similarities in $\text{p}K_a$ of HCO_4^- and HSO_5^- (that of HSO_5^- is 9.4 [8]). An approximate $\text{p}K_a$ of HCO_4^- can also be estimated from pH-rate profiles for oxidations of organic sulfides, 2-hydroxyethylphenyl [10], diethyl [11] and methylphenyl sulfide [12] in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$. The rates of oxidation by HCO_4^- are almost pH-independent in the range $\sim 7-9$, consistent with $\text{p}K_a > \text{pH}$, followed by rate decreases with increasing pH, with oxidations by HCO_4^- and CO_4^{2-} , tending to a constant rate at pH 10–11 with $\text{p}K_a < \text{pH}$ and the weaker oxidant, CO_4^{2-} , being the dominant species. The point for $\text{p}K_a = \text{pH}$ is in the pH-range of decreasing rates. The mid-point of the pH-rate profile should approximate the $\text{p}K_a$ of HCO_4^- giving values of $\text{p}K_a \sim 10$ [10], ~ 9.8 [11], ~ 9.0 [12] and therefore $\text{p}K_a$ of HCO_4^- should be in the range 9.0–10.0. These results are consistent with $K_3=3.98 \cdot 10^{-10}$.

Thus, the reactivity of CO_4^{2-} ion (as a nucleophile) toward NPDEPN is ca. 20 fold lower than that of HO_2^- ($k_{\text{HO}_2^-}=3.51 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). However, the estimated rate constant of the reaction of CO_4^{2-} and triphenyl phosphinate in aqueous alcohol, $k_{\text{CO}_4^{2-}}=210 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ is ≈ 2.3 fold higher than $k_{\text{HO}_2^-}$ [15] indicating that effects of substrate structure and solvent composition on nucleophilicities of CO_4^{2-} and HO_2^- have to be considered.

It is useful to examine Bronsted relationships in comparing nucleophilicities of HCO_4^- and CO_4^{2-} with those of “normal” anionic oxygen nucleophiles [3] and anionic inorganic α -nucleophiles [4], provided that appropriate basicities can be established.

Kinetic parameters for decompositions of peroxy-carbonic acid (to hydrogen peroxide and carbon dioxide) and carbonic acid (to water and carbon dioxide) are similar, and Richardson et al. [8] suggested that this is also the situation for the first-stage

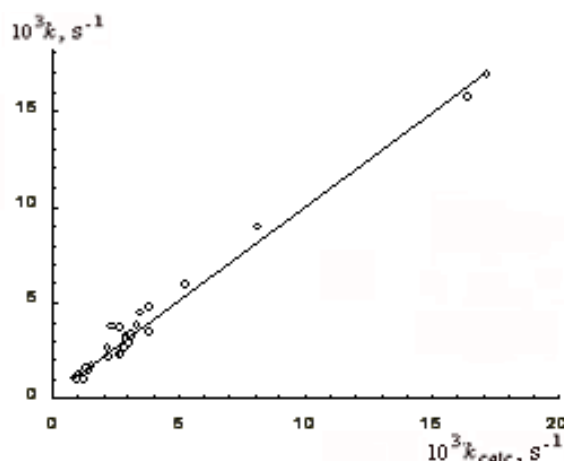


Fig. 1. Observed rate constants k versus calculated k_{calc} .

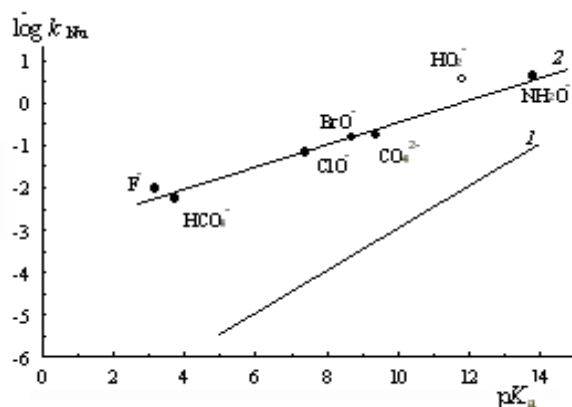


Fig. 2. Bronsted plots for reactions of aryloxide/alkoxide ions (1) and inorganic α -nucleophiles (2) with 4-nitrophenyldiethyl phosphonate. Values of k_{Nu} , $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for ClO^- , BrO^- , NH_2O^- and F^- are from ref. [4]. Statistical correction for pK_a of HCO_4^- and CO_4^{2-} is 0.30. Line 1 is from data in ref. [3]; line 2 is from the solid points, see text.

acid dissociation constants, pK_a , which would give, as a base, $\text{pK}_a(\text{HCO}_4^-) = 3.45$, i.e. close to the true pK_a of HCO_3^- rather than the apparent value in water for HCO_3^- 6.35 [24].

Bronsted plots for dephosphonylation of NPDEPN with our values of $k_{\text{HCO}_4^-}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}}$ are shown in fig. 2, line 2, with data for reactions with other anionic inorganic nucleophiles. The reactions with HCO_4^- and CO_4^{2-} are much faster those of NPDEPN with aryloxide/alkoxide ions (line 1), a standard reaction series [3]. Rate differences correspond to

$\Delta \log k_{\text{HCO}_4^-} = 3.8$ and $\Delta \log k_{\text{CO}_4^{2-}} = 2.5$ with and respectively, with the behaviour typical of α -nucleophiles with supernucleophilic reactivity toward NPDEPN.

Reactivities towards NPDEPN of the anionic α -nucleophiles, including ClO^- , BrO^- and NH_2O^- , and F^- *, which is a strong nucleophile in dephosphorylations [4], are described by the Bronsted relationship, where k_{Nu} is the appropriate second-order rate constant:

$$\log k_{\text{Nu}} = -(2.9 \pm 0.2) + (0.25 \pm 0.02)\text{pK}_a. \quad (17)$$

Introduction of rate constants for HCO_4^- and CO_4^{2-} into the equation also gives a single Bronsted relationship (line 2 in fig. 2):

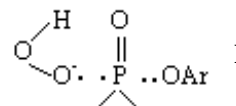
$$\log k_{\text{Nu}} = -(3.06 \pm 0.14) + (0.26 \pm 0.02)\text{pK}_a, \quad (18)$$

$$r=0.992, \quad s_0=0.14, \quad n=6.$$

The fact that $k_{\text{HCO}_4^-}$ and $k_{\text{CO}_4^{2-}}$ fit on the correlation line, with little change in the coefficients, indicates that possible specific solvation of HCO_4^- and CO_4^{2-} ions by NH_4^+ and NH_3 or its complexation with H_2O_2 have little effect on the reactivity of the peroxocarbonate ions.

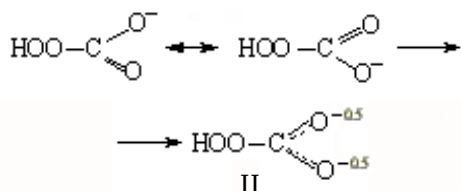
The simple relationship equation (18) indicates that common features control the kinetic behavior of these inorganic nucleophiles towards NPDEPN, with rates of phosphonyl transfer being sensitive to nucleophile basicities [4]. The slope of the plot of $\log k_{\text{Nu}}$ against pK_a is consistently lower for α - than for simple nucleophiles as in fig. 2, lines 2 and 1 (the slopes are 0.26 and 0.50 [3] respectively).

The point for HO_2^- falls above line 2. This apparent high reactivity of HO_2^- may be due to transition state stabilization by hydrogen bonding with the equatorial oxygen atom [4] (I). The corresponding hydrogen bonding by NH_2 in NH_2O^- would be less important and this nucleophile fits on line 2 (fig. 2).

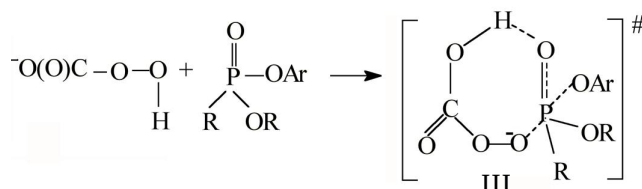


The reactivity of HCO_4^- and the fit to the Bronsted relationship, are interesting because X-ray crystallography indicates that the resonance stabilized structure II, is $\text{HOOC}(\text{O})\text{O}^-$, in the solid and probably also in solution [25], rather than $^-\text{OOC}(\text{O})\text{OH}$. If this structure solely governed reactivity the nucleo-

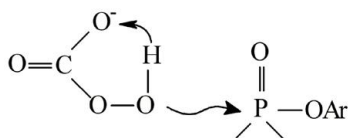
* While F^- ion is not an α -nucleophile, in nucleophilic substitutions at phosphoryl and phosphonyl centers it has reactivities similar to that of anionic inorganic α -nucleophile of the same basicity [4].



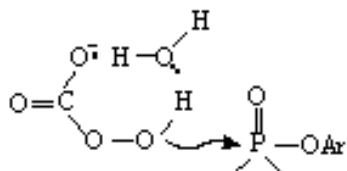
philicity of HCO_4^- should be similar to that of weakly nucleophilic HCO_3^- and less than of CO_3^{2-} , also a weak nucleophile, e.g., in the reaction of CO_3^{2-} with 4-nitrophenyl acetate there is a significant negative deviation from the Bronsted plot for other “normal” oxygen and nitrogen nucleophiles [1]. As suggested for the abnormally high reactivity of the neutral hydroxylamine [4, 26, 27] and amidoxime [28, 29] derivatives and hydroxamate ions [29–31], this “non-conventional” kinetic behavior of HCO_4^- may be due to stabilizing intramolecular hydrogen bonding in the transition state III:



Hydrogen bonding and proton transfer are shown in an energetically favorable seven-membered ring and, as with oxidation [8, 9], peroxy oxygen is at the reaction center. Formation of the transition state, III, could be preceded by proton transfer from peroxide to carboxylate oxygen (general base catalysis) concerted with peroxy oxygen attack on phosphorus:



Richardson et al. [8], in discussing these systems, point out that proton transfer could involve a solvent molecule (water or alcohol):



Regardless of the detailed mechanism of dephosphorylation by HCO_4^- the data point in the Bronsted relationship (fig. 2) involves the pK_a for deprotonation of the carboxylic, rather than the hydroperoxy

group, and the fit in this relationship apparently involves cancellation of effects in hydrogen and oxygen transfers. There is uncertainty in the extent of contribution of reaction with HCO_4^- which in some conditions is small, and the value of k_{Nu} is uncertain (equation (15)), and lower than expected (fig. 2). The low slope of the Bronsted plot for these α -nucleophiles also obscures deviations from the line plotted for other nucleophiles which, except for HO_2^- , have no readily exchangeable hydrogen and do not involve the cancellations noted earlier.

CONCLUSIONS. Dephosphorylation kinetics of NPDEPN in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$ show that HCO_4^- and CO_4^{2-} are efficient α -nucleophiles, more reactive by several orders of magnitude than “normal” anionic oxygen nucleophiles of similar basicities. Of all known inorganic anionic α -nucleophiles HCO_4^- ion has the lowest basicity ($\text{pK}_a=3.45$). Intramolecular general acid-base catalysis appears to be a factor in the abnormally high reactivity of the peroxyhydrocarboxylate ion.

РЕЗЮМЕ. С целью поиска новых высокореакционноспособных α -нуклеофилов изучена кинетика разложения 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (NPDEPN) системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$ (pH 7.7–10.4). Данная система генерирует ионы HCO_4^- и CO_4^{2-} ; с использованием соответствующих констант равновесия были рассчитаны равновесные концентрации этих ионов, что дало возможность определить константы скорости второго порядка их нуклеофильных реакций с NPDEPN, $k_{\text{HCO}_4^-}=0.006$ и $k_{\text{CO}_4^{2-}}=0.18 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (25 °C, $\mu=2.0 \text{ M}$). Сопоставление в рамках уравнения Бренстеда полученных величин и констант k для других неорганических анионов в реакции с NPDEPN позволило отнести ионы HCO_4^- и CO_4^{2-} к типичным α -нуклеофилам. Результаты могут иметь значение для выбора оптимальных условий разложения экотоксикантов различной природы.

РЕЗЮМЕ. З метою пошуку нових високореакційноздатних α -нуклеофілів вивчено кінетику розкладу 4-нітрофенілдіетилфосфонату (NPDEPN) системою $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{HO}^-$ (pH 7.7–10.4). Дана система генерує йони HCO_4^- і CO_4^{2-} ; з використанням відповідних констант рівноваги було обчислено рівноважні концентрації цих йонів, що дало змогу визначити константи швидкості другого порядку їх нуклеофильних реакцій з NPDEPN, $k_{\text{HCO}_4^-}=0.006$ і $k_{\text{CO}_4^{2-}}=0.18 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (25 °C, $\mu=2.0 \text{ M}$). Зіставлення в рамках рівняння Бренстеда одержаних величин і констант k для інших неорганічних аніонів у реакції з NPDEPN дозволило вважати йони HCO_4^- і CO_4^{2-} типовими α -нуклеофілами. Результати можуть мати значення для вибору оптимальних умов розкладу екотоксикантів різної природи.

1. Jencks W.J., Carriuolo J. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 7. -P. 1778—1786.
2. Buncel E., Um I.H., Terrier F. // Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids. - New York: Wiley, 2009. -Pt 2, Ch. 17. -P. 817—837.
3. Popov A.F., Prokop'eva T.M., Suprun I.P., Simanenko Yu.S. // Teor. Eksp. Khim. -2000. -**36**, № 4. -P. 226—232.
4. Simanenko Yu.S., Popov A.F., Prokop'eva T.M. et al. // Zhurn. Org. Khim. -2002. -**38**, № 9. -P. 1341—1353.
5. Yang Y.-C., Baker J. A., Ward J. R. // Chem. Rev. -1992. -**92**, № 8. -P. 1729—1743.
6. Wagner G.W., Yang Y.-C. // Ind. Eng. Chem. Res. -2002. -**41**, № 8. -P. 1925—1928.
7. Popov A.F. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1381—1397.
8. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 8. -P. 1729—1739.
9. Balagam B., Richardson D.E. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 3. -P. 1173—1178.
10. Bennett D.A., Yao H., Richardson D.E. // Ibid. -2001. -**40**. -P. 2996—3001.
11. Lobachev V.L., Savelova V.A., Prokop'eva T.M. // Teor. Eksp. Khim. -2004. -**40**, № 3. -P. 157—161.
12. Vakhitova L.N., Skrypka A.V., Savelova V.A. et al. // Ibid. -2005. -**41**, № 2. -P. 94—99.
13. Savelova V.A., Popov A.F., Vakhitova L.N. et al. // Zh. Org. Khim. -2005. -**41**, № 12. -P. 1810—1818.
14. Denevan D.E., Richardson D.E. Abstr. of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23–27, 2003, INOR-552.
15. Denevan D.E., Richardson D.E. Abstr. of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22–26, 2004, INOR-699.
16. Savelova V.A., Sadovskii Yu.S., Solomoichenko T.N. et al. // Teor. Eksp. Khim. -2008. -**44**, № 2. -P. 98—104.
17. Grekov A.P., Veselov V.Y. // Russ. Chem. Rev. -1978. -**47**, № 7. -P. 631—648.
18. Buncel E., Um I.H. // Tetrahedron Lett. -2004. -**60**, № 36. -P. 7801—7825.
19. Babko A.K., Pyatnitskii I.V. Quantitative Analysis. -M.: Vysshaya Shkola, 1968.
20. Bruice T.C., Mayahi M.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 12. -P. 3067—3071.
21. Gordon A., Ford R. The Chemist's Companion. A Handbook of practical data, techniques, and references. -M.: Mir, 1976.
22. Savelova V.A., Simanenko Yu.S., Suprun I.P. et al. // Ukr. Khim. Zhurn. -2001. -**67**, № 10. -P. 106—111.
23. Yablonskii O.P., Bystrov V.F., Belyaev V.A., Vinogradov A.N. // Neftekhimiya. -1971. -**11**, № 6. -P. 926—930.
24. Adamczyk K., Premont-Schwarz M., Pines D. et al. // Science. -2009. -**326**. -P. 1690—1694.
25. Adam A., Mehta M. // Angew. Chem. Int. Ed. -1998. -**37**. -P. 1387—1388.
26. Domingos J.B., Longhinotti E.L., Brandao T.A.S. et al. // J. Org. Chem. -2004. -**69**, № 18. -P. 6024—6033.
27. Kirby A.J., Davies J.E., Brandao T.A.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -**128**, № 38. -P. 12374—12375.
28. Bunton C.A., Cerichelli G. // J. Org. Chem. -1979. -**44**, № 11. -P. 1880—1881.
29. Aubert J.D., Hudson R.F. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1970. -№ 15. -P. 937—939.
30. Simanenko Yu.S., Popov A.F., Prokop'eva T.M. // Teor. Eksp. Khim. -2003. -**39**, № 5. -P. 280—287.
31. Bunton C.A., Gillitt N., Foroudian H.J. // Langmuir. -1998. -**14**. -P. 4415—4421.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Donetsk
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Barbara, USA

Received 18.10.2010

УДК 678.664:661.683

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

ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАКРИЛАМІДОМ СИЛІКАТУ НАТРІЮ ТА УРЕТАНОВОГО ОЛІГОМЕРУ

На основі модифікованого поліакриламідом силікату натрію та уретанового олігомеру отримано гібридні орґано-неорґанічні полімерні композити зі значно вищими фізико-механічними показниками та водостійкістю в порівнянні з немодифікованим силікатом натрію. Показано, що це пов'язано з протіканням цілого ряду паралельно-конкуруючих хімічних реакцій при утворенні композитів та особливостями формування структури цих композитів.

Орґано-неорґанічні полімерні системи (ОНС) є досить новим класом матеріалів, що інтенсивно досліджуються протягом останніх років [1—7]. У таких системах поєднуються властивості орґанічної і неорґанічної складових, а також з'являються нові властивості внаслідок формування специфічної структури [8]. До цього часу найбільш поширеним способом отримання ОНС є золь-гель метод [1, 5]. Альтернативним способом синтезу орґано-неорґанічних полімерних матеріалів є сумісна полімеризація суміші орґанічного та неорґанічного реакційноздатних олігомерів, що дає можливість формування продуктів з комплексом цінних властивостей простішим шляхом [2, 6—8]. Як відомо, властивості ОНС можна варіювати в широких межах за рахунок підбору орґанічних і неорґанічних компонентів системи та умов проведення процесу полімеризації [2]. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силікатів лужних металів є введення до їх складу різних добавок-модифікаторів [9—11]. У залежності від природи дії модифікатора на силікат металу його відносять до того чи іншого типу добавок [10]. Раніше [2, 6—8] авторами було отримано ОНС на основі модифікованого силікату натрію та ізоціанатовмісних уретанів з високими фізико-механічними властивостями та низькими показниками водопоглинання.

У даній роботі представлені результати модифікації силікату натрію (СН) поліакриламідом (ПАА, M 1500) з метою отримання на основі модифікованого таким чином СН та макродіізоціанату (МДІ) гібридних орґано-неорґанічних композитів (ОНК) з покращеними властивостями.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єкта-

ми дослідження були: водний розчин СН, модифікований різною кількістю ПАА, ОНК на основі модифікованого поліакриламідом СН та ізоціанатів, синтезованих при співвідношеннях орґанічної складової до неорґанічної 60:40 мас.ч. відповідно.

Модифікування СН проводили 50 %-м водним розчином ПАА (M 1500) за кімнатної температури (20 ± 3 °С) та постійному перемішуванні. При цьому використовувався СН з $m=2.95$ (m — силікатний модуль — відношення кількості г/моль SiO_2 до Na_2O) з відсотком вільної води 63 % мас. Досліджували системи на основі СН з різним вмістом ПАА. Кількість ПАА розраховували в молях по відношенню до гідроксиду натрію (NaOH), який знаходиться в СН. Готували такі співвідношення NaOH : ПАА (моль): 1:0.015, 1:0.03, 1:0.08, 1:0.16, 1:0.24, 1:0.33, 1:0.50, 1:0.74, 1:1. Суміші СН+ПАА витримували за кімнатної температури протягом 3—7 діб, після чого одержували ОНК.

Синтез ОНК проводили таким чином: в олігоетеруретан (МДІ) (МДІ отриманий взаємодією поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2,4 – 65 % і 2,6 – 35 %, МДІ мав 6.0 ± 0.5 % NCO-груп) додавали заздалегідь підготовлені суміші СН+ПАА, перемішували протягом 7—10 хв при обертах механічної мішалки 50 об/хв. Всі реакції здійснювали за кімнатної температури та постійному перемішуванні.

Основні результати роботи одержані з використанням інфрачервоної спектроскопії та фізико-механічних досліджень.

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

© С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, Є.В. Лебедєв, 2011

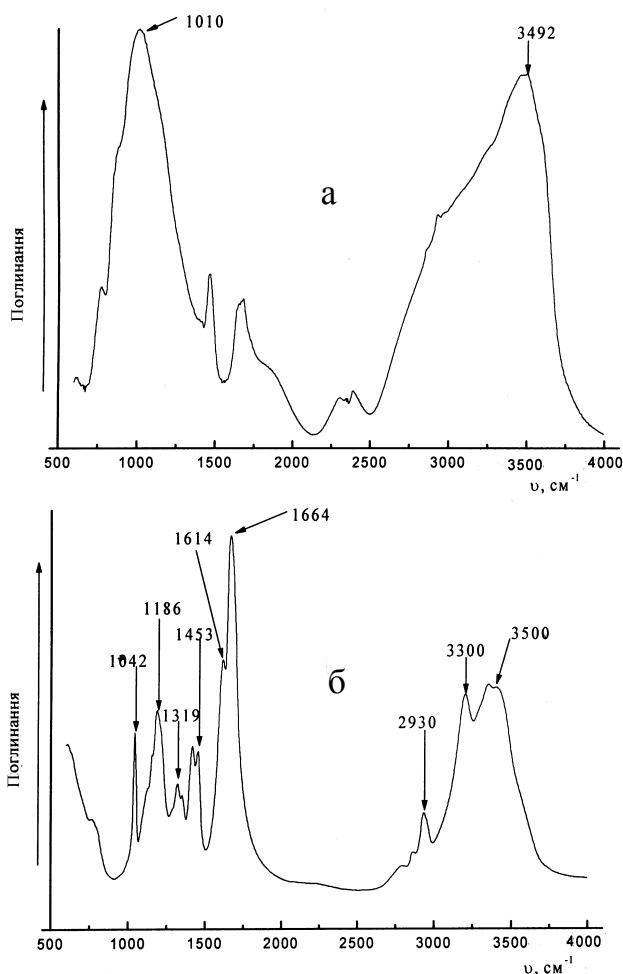


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук: а — СН; б — ПАА.

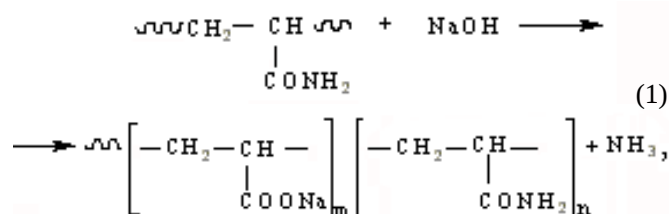
Міцність та відносне подовження при розриві зразків ОНК визначали згідно із ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

Водопоглинання зразків проведено відповідно ГОСТу 4650 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Кінцеві продукти сумішей ПАА з СН були досліджені методом ІЧ-спектроскопії. Якщо характеризувати ІЧ-спектри вихідних сполук (рис. 1, а — СН, б — ПАА), то маємо в спектрі СН смуги поглинання, характерні для силкатів, а саме: інтенсивна широка смуга при $3492\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанням ОН-груп різного ступеня зв'язаності та смуга при 1010 см^{-1} , що характеризує валентні коливання силкат-аніонів певної молекулярної маси [9,

12]. На ІЧ-спектрі ПАА чітко прописуються смуги, які, згідно з літературними даними [12, 13], можна віднести таким чином: область $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ — це валентні коливання NH_2 -груп різного ступеня зв'язаності; $2930\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ — область поглинання валентних коливань CH_2 -груп; $1664, 1614$ — деформаційні коливання NH_2 -груп та валентні коливання C=O груп; область $1453\text{--}1319\text{ см}^{-1}$ — деформаційні коливання CH_2 -груп; 1186 см^{-1} — валентні коливання C-N зв'язку в аліфатичних амінах; смуга 1042 см^{-1} — коливання CH_2 -груп у полімерному ланцюзі.

Відомо [14], що в лужному середовищі ПАА утворює сополімер акриламиду (АА) за схемою реакції:



де m залежить від концентрації лугу, температури та часу витримки суміші ПАА+СН(NaOH).

При змішуванні СН з ПАА, досягаючи співвідношення $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.45$, ми маємо однорідну суміш, в'язкість якої (візуально) більша, ніж у вихідного СН. При співвідношеннях $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.5$ та вище суміші через добу розділяються на рідину та гель. З метою ідентифікації продуктів суміші нами були зняті ІЧ-спектри висушених сумішей при співвідношенні $\text{NaOH}:\text{ПАА}=1:0.08$; $1:0.5$ (рідина) та $1:0.5$ (гель) (рис. 2, спектри 1–3 відповідно). На спектрі 1 можна зробити віднесення смуг поглинання таким чином: область $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ — це валентні коливання NH - та OH -груп різного ступеня асоціації; область $2926\text{--}2857\text{ см}^{-1}$ — валентні коливання CH_2 -груп; 1664 см^{-1} — деформаційні коливання NH_2 -груп (ця смуга значно слабша, ніж у спектрі ПАА, оскільки маємо маленьку концентрацію ПАА в СН); смуга 1645 см^{-1} — це валентні коливання C=O -груп. Слід зауважити, що на відміну від спектру ПАА на спектрі 1 (рис. 2, а) з'являється дуже слабка по інтенсивності смуга 1569 см^{-1} і плече в області 1410 см^{-1} . Ці смуги відповідають асиметричним та симетричним коливанням іонізованого карбоксилу (COO^-) відповідно. Також на спектрі 1 (рис. 2, а) маємо широку інтенсивну смугу поглинання з максимумом 1038 см^{-1} , яка відповідає поглинан-

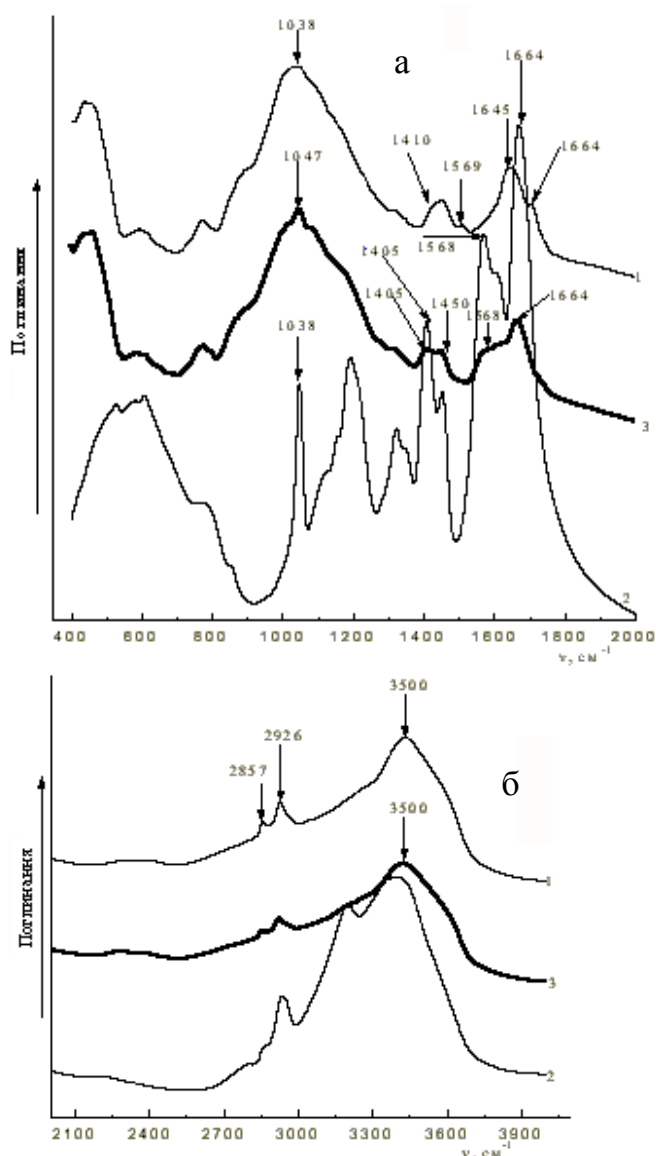


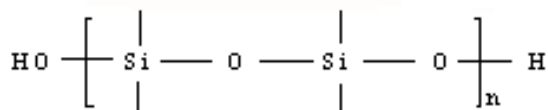
Рис. 2. ІЧ-спектри сумішей СН+ПАА при співвідношеннях NaOH : ПАА: 1 — 1:0.08 (вся суміш); 2 — 1:0.5 (рідина); 3 — 1:0.5 (гель).

ню силікат-аніонів певної молекулярної маси. Якщо порівнювати цю область спектру зі спектром СН (рис. 1, *a*), то спостерігаємо зсув максимуму цієї смуги в область більших частот поглинання, що свідчить про збільшення молекулярної маси силікат-аніонів [9] при зростанні концентрації ПАА в СН (рис. 1, *a*, рис. 2, спектри 1, 3).

Таким чином, при додаванні навіть невеликої кількості ПАА до СН уже утворюється певна кількість сополімеру АА з групами COO^- (реакція (1)).

При збільшенні концентрації ПАА в СН маємо на ІЧ-спектрі суміші більш інтенсивні та чіткі смуги поглинання, які характеризують поглинання COO^- -груп. Так, із рис. 2, *a* (спектр 2) видно, що при віднесенні смуг поглинання в спектрі рідини суміші СН+ПАА маємо поглинання для всіх груп, характерних для ПАА, але з'являються інтенсивні смуги поглинання 1568 та 1405 см^{-1} , які відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням COO^- -груп відповідно. Це дає можливість стверджувати, що після витримки суміші СН+ПАА маємо сополімер, згідно з наведеною вище реакцією (1). Спектр гелю (рис. 2, *a*, спектр 3) суміші при співвідношенні $\text{CH}(\text{NaOH}) : \text{ПАА} = 1:0.5$ суттєво відрізняється від спектру 2 (рис. 2, *a*). Тут ми маємо такі смуги поглинання: область $3500\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ — поглинання OH та NH -груп різного ступеня зв'язаності; 1664 см^{-1} — це деформаційні коливання NH_2 -груп та валентні коливання C=O груп; плече в області 1568 та смуга 1406 см^{-1} — це асиметричні та симетричні коливання COO^- груп; 1450 см^{-1} — деформаційні коливання CH_2 -груп; інтенсивна широка смуга поглинання з максимумом 1047 см^{-1} відповідає поглинанню силікат-аніонів більшої молекулярної маси, ніж вихідного СН (рис. 1, *a*), та при концентрації ПАА в СН 0.08 (рис. 2, *a*, спектр 1).

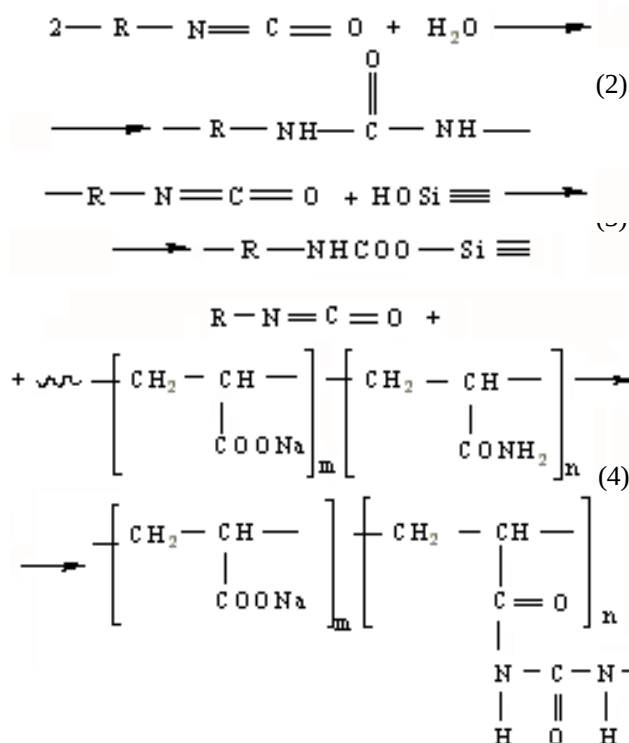
Отже, при модифікації СН поліакриламідом утворюється олігомер ариламідів з групами COONa та CONH_2 (реакція (1)). Слід зазначити, що в залежності від концентрації ПАА, часу витримки та температури співвідношення вказаних груп змінюється [14]. При цьому розчин СН втрачає катіони натрію, що викликає утворення полікремнієвої кислоти (ПКК) загальної формули:



У літературі давно вже обговорюються питання адсорбції органічних молекул на поверхні кремнеземів [15] та інших поверхнях [16]. При конденсації силікату натрію в ОНК виникає поверхня, яка по природі близька до поверхні кремнеземів. У роботі [17] показано, що на поверхні полікремнієвої кислоти проходить хемосорбція електронодонорних молекул. У такому випадку повнота покриття кремнієкисневого каркасу залежить від розміру і будови електронодонорних молекул. У нашому випадку на кремнієкисневому ланцюзі

конденсованого СН може сорбуватися сополімер акриламід, який має електронодонорні групи та певні продукти реакцій МДІ з модифікованим СН.

При формуванні органо-неорганічної системи на основі МДІ та модифікованого поліакриламідом СН має місце протікання цілого ряду паралельно-конкуруючих реакцій, а саме: реакції ізоціанатних груп з аміногрупами сополімеру АА (реакція (4)), з водою, при цьому утворюється полісечовина (реакція (2)) та відбувається взаємодія між органічною та неорганічною складовими з утворенням поліуретансилікатів (реакція (3)):



Загалом продуктом реакцій між модифікованим СН та МДІ є суміш продуктів реакцій, їх співвідношення залежить від кількості ПАА, який був введений при модифікації СН та умов модифікації. Протікання цілого ряду хімічних реакцій та сорбційних процесів при формуванні ОНК вплинули і на властивості композицій.

На рис. 3 наведена діаграма зміни водопоглинання ОНК на основі МДІ і модифікованого СН з різним вмістом ПАА. Наглядно видно, що до співвідношення 1:0.74 значення водопоглинання падає, але слід зауважити, що уже при співвідношенні $\text{NaOH} : \text{ПАА} = 1:1$ водопоглинання росте (не приведено). Це можна пояснити тим, що при таких концентраціях ПАА в СН збільшується до 70

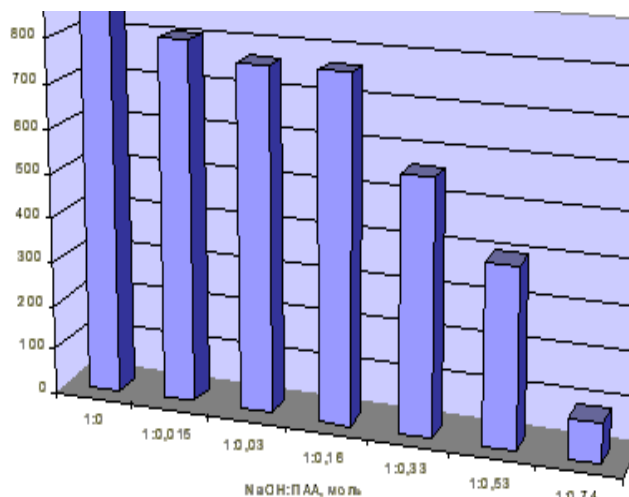


Рис. 3. Діаграма водопоглинання композицій СН+ПAA+МДІ при різних співвідношеннях NaOH : ПAA.

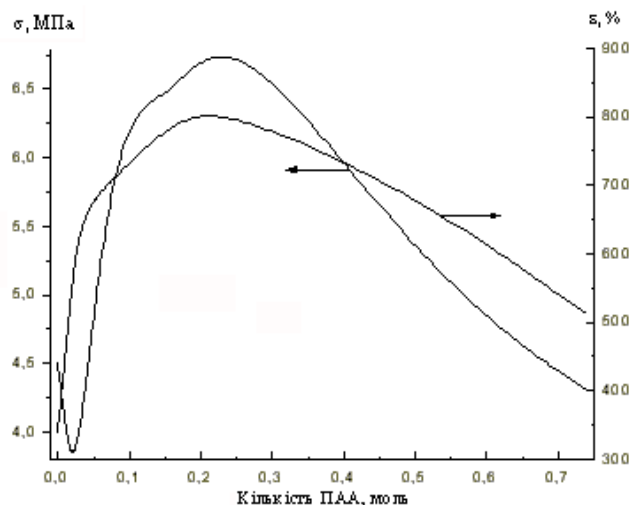


Рис. 4. Залежність міцності та відносної деформації при розтязї плівок на основі МДІ та СН+ПАА при різних співвідношеннях NaOH : ПАА.

% кількість гідрофільних COONa-груп у сополімері АА, який покриває кремнійкисневий каркас ПКК, що сприяє більш інтенсивним процесам водопоглинання за рахунок збільшення кількості гідрофільних груп [18].

Фізико-механічні показники композитів також залежать від кількості ПАА в них (рис. 4). Найвищі показники міцності та відносного подовження при розтязі характерні для композитів, в яких співвідношення $\text{NaOH} : \text{ПАА} = 1:0.24$. Властивості ОНК на основі модифікованого ПАА силікату натрію та МДІ пов'язані не тільки з природою реак-

цій, що відбуваються, але й з особливостями формування просторової структури. Раніше авторами [19] за допомогою методу рентгенографії було показано, що фізико-механічні властивості ОНК на основі силікополіфосфату та ізоціанатів визначаються відсутністю суцільності масово-фрактальних агрегатів армуючого неорганічного матеріалу, а також властивостями полімерних прошарків між фрагментами таких агрегатів [20]. У нашому випадку, вірогідніше за все, на фізико-механічні показники ОНК суттєво впливає природа прошарків, тобто наявність сорбованих на кремнієкисневому каркасі конденсованого СН молекул продуктів реакцій, які протікають при формуванні ОНК.

Таким чином, на основі модифікованого ПАА силікату натрію та МДІ отримані гібридні органічно-неорганічні полімерні композити зі значно вищими фізико-механічними показниками та водостійкістю в порівнянні з немодифікованим СН. Це пов'язано з протіканням цілого ряду паралельно-конкуруючих хімічних реакцій при формуванні композитів та природою прошарків між неорганічною і органічною складовими системи, тобто особливостями формування структури ОНК.

РЕЗЮМЕ. На основе модифицированного полиакриламидом силиката натрия и уретанового олигомера получены гибридные органично-неорганические композиты с высокими физико-механическими показателями и водостойкостью по сравнению с немодифицированным силикатом натрия. Показано, что это связано с прохождением целого ряда параллельно-конкурирующих реакций при формировании композитов и особенностями формирования структуры этих композитов.

SUMMARY. Hybrid organic-inorganic polymer composites (ONC) based on urethane oligomer and Na-silicate modified with polyacrylimide was synthesized. That composites obtained are characterized by high deformation and water-resistant properties. The properties of ONC could be related to specific structure of

composite and the number of parallel-competitive chemical reactions in forming composite.

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* / Ed. by G. Kickelbick. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. Лебедев Є.В., Іщенко С.С., Придатко А.Б. Композиционные полимерные материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
3. Bronstein L.M., Karlinsey R.L., Ritter K. et al. // J. Mater. Chem. -2004. -**14**. -Р. 1812—1820.
4. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V. et al. // European Polym. J. -2004. -**40**. -Р. 2323—2331.
5. Шилова О.А., Шилов В.В. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -**1**. № 1. -С. 9—83.
6. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В., Іщенко С.С. // Полімер. журн. -2007. -**29**, № 2. -С. 100—105.
7. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 62—66.
8. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2009. -**31**, № 3. -С. 265—269.
9. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
10. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. -Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996.
11. Кудина Е.Ф., Лисовский В.В. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, вып. 3. -С. 483—486.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. -Л: Химия, 1979.
15. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Т. В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
16. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1972.
17. Филиппович А. Ю., Іщенко С.С., Веселовский Р.А. // Укр. хім. журн. -1990. -**56**, № 5. -С. 536—539.
18. Mamunya Ye., Kanapitsas A., Pissis P. et al. // Macromolecular Symp. -2003. -**198**. -Р. 449—459.
19. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін. // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 3. -С. 89—94.
20. Іщенко С.С., Росовицкий В.Ф., Лебедев Е.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1998. -Вып.11. -С. 1929—1933.

УДК 678.01:678.664:678.84

В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, М.Я. Вортман, В.М. Рудаков

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Синтезированы этоксисилильные amino- и гидроксилсодержащие олигоэтиленоксидные прекурсоры с сульфогруппами в своем составе. На их основе методом золь-гель конденсации получены протонпроводящие наноструктурированные органо-неорганические мембраны, способные к протонной проводимости в безводных или малоувлажненных условиях. Исследовано влияние изменения соотношения органической и неорганической фаз на свойства синтезированных ППМ. Данные мембраны обладают проводимостью в пределах 10^{-5} — 10^{-4} См/см при температуре 120 °С в атмосфере сухого азота.

ВВЕДЕНИЕ. Перспективными источниками энергоснабжения различных устройств являются топливные элементы (ТЭ), в которых применяются пленочные протонпроводящие полимерные электролиты (мембраны) (ППМ) [1—3]. На сегодняшний день наиболее высокими эксплуатационными характеристиками обладают ППМ на основе сульфокислотных перфторированных полимеров (типа Nafion) [3]. Однако необходимость увлажнения таких мембран для обеспечения их функционирования лимитирует температуру эксплуатации ТЭ (до 100 °С). В то же время дальнейшее повышение эффективности работы ТЭ связано с возможностью их функционирования в температурном интервале 100—200 °С в условиях низкой относительной влажности или ее отсутствия [1—4].

Для решения этой проблемы применяют различные подходы, одним из которых является создание наноструктурированных органо-неорганических ППМ золь-гель методом [5]. Роль органической составляющей сводится, прежде всего, к обеспечению пленкообразующих свойств системы [6, 7]. В то же время применение в синтезе ППМ таких олигоэфиров, как олигоэтиленоксиды, открывает возможность осуществления протонной проводимости в безводных условиях [8—10]. К настоящему времени такой подход реализован в случае допирования олигоэтиленоксидсодержащих органо-неорганических ППМ протонодоторами неорганической [6] и органической [7] природы, в том числе и гелеобразных органо-неорганических систем на основе олигоэтиленоксидов [9, 10].

В рамках данного направления создания ППМ нами развивается подход, основанный на использовании в золь-гель процессе органической сос-

тавляющей, сочетающей в себе обеспечение диссоциации протонодонорной группы и транспорта протона с пленкообразующей способностью при условии ковалентного связывания протонодонорной группы с органической матрицей [11]. Ранее [11] в этом качестве нами был использован, как и в упомянутых выше работах [6—10], олигоэтиленоксид. В настоящем исследовании в качестве органической составляющей наноструктурированных ППМ, получаемых золь-гель методом, нами синтезированы функционализированные олигоэтиленоксиды различной молекулярной массы, содержащие в своем составе сульфокислотные, аминные и гидроксильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Аминосодержащий олигоэтиленоксидный прекурсор I получали взаимодействием смеси эпоксидных смол DER.331 и ДЭГ-1 (DER.331 : ДЭГ-1=1:2) с калиевой солью 2-аминоэтилсульфокислоты в диметилсульфоксиде при соотношении эпоксидных групп к аминогруппам, равном 3:2. Реакцию проводили при 80 °С и контролировали по содержанию эпоксидных групп. Полученный олигомер с концевыми эпоксидными группами обрабатывали эквивалентным количеством 3-(аминопропил)триэтоксисилана (АГМ) при 80 °С до полного исчезновения эпоксидных групп. По аналогичной методике получали прекурсор II при соотношении DER.331 : ДЭГ-1 = 2:4. Синтезированные прекурсоры использовали в виде их 40 %-х растворов в ДМСО.

Золь-гель конденсацию синтезированных прекурсоров I и II, а также их смесей с фенилтриэтоксисиланом (ФТЭС) при весовом соотношении I : ФТЭС = I:II=30 проводили с использованием в качестве катализатора 0.1 н. водного раствора HCl в коли-

честве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и комнатной температуре до образования однородного раствора, а затем выливали на тефлоновую полочку и высушивали сутки при комнатной температуре, а потом 6 ч при 80 °С и по 2 ч при 100 и 120 °С. В результате получали прозрачные эластичные пленки. В кислотную форму полученные ППМ переводили путем выдерживания данных пленок в течение суток в 1 М растворе серной кислоты с последующей промывкой водой и высушиванием вначале на воздухе, а затем при температуре 50 °С до постоянной массы. Мембрана на основе прекурсора I с $n=2$ обозначается ППМ-1, с добавлением ФТЭС-ППМ-1-ФТЭС, прекурсора II — ППМ-2, прекурсора II с ФТЭС — ППМ-2-ФТЭС.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре Tensor 37 в спектральной области 600—4000 см^{-1} . Удельную теплоемкость образцов в сухой азотной атмосфере определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC-2M (Германия) при скорости нагревания образцов 2 град/мин в диапазоне температур от –100 до 150 °С. Статическую ионообменную емкость (COE) полученных полимеров определяли методом обратного титрования [5], а влагопоглощение — по изменению ее массы до и после набухания при комнатной температуре.

Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20—100 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0.1—100 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха и стабилизации толщины мембраны.

Проводимость синтезированных ППМ рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}), \quad (1)$$

где σ_{dc} — проводимость постоянного тока, См/см; S — площадь образца, см^2 ; d — толщина образца, см; R_{dc} — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор органической составляющей для золь-гель процесса основывался на ее способности содействовать диссо-

циации протонодонорной сульфокислотной группы и обеспечивать транспорт протона в отсутствие воды. В качестве таковой нами предложено использовать amino- и гидроксилсодержащие простые олигоэфир, включающие в свой состав оксиэтиленовые фрагменты, третичные аминные группы и вторичные гидроксильные группы (АОЭ). Известно, что олигоэтиленоксиды способствуют диссоциации протонодонорных групп и транспорту протона за счет собственной сегментальной подвижности (механизм Гроттуса) [8—10]. Азотистый аналог полиэтиленоксида — полиэтиленмин — в виде соли с фосфорной кислотой также является полимерным протонным проводником [12]. Кроме того, при создании органо-неорганических протонпроводящих мембран в качестве органической составляющей применяется и такой гидроксилсодержащий полимер, как поливиниловый спирт [13]. Перечисленные электронодонорные по отношению к протону группы входят в состав предлагаемых нами АОЭ, что должно обеспечивать возможность протонной проводимости в безводных или слабо-влажных средах.

Ранее нами был разработан способ получения АОЭ реакцией эпоксидных смол с алифатическими первичными моноаминами и вторичными диаминами с концевыми эпоксидными или аминными группами с последующим использованием их для получения различных пленочных материалов [14]. В развитие данного способа с целью придания свойств протонной проводимости при условии ковалентной привязки протонодонорной (сульфокислотной) группы с органической матрицей в настоящем исследовании в качестве удлинителя полимерной цепи в реакции с эпоксидными смолами использована 2-аминоэтилсульфокислота (АЭС). Основной эпоксидной компонентой была выбрана алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1, которая представляет собой продукт взаимодействия диэтиленгликоля с эпихлоргидрином. Протекание данной реакции приводит к увеличению молекулярной массы этиленоксидной составляющей (примерно 300 г/моль против рассчитанной 84 г/моль, см. схему реакции). Придание необходимых механических свойств образующимся пленочным мембранам осуществляли, используя смесь эпоксидной смолы ДЭГ-1 с диановой эпоксидной смолой DER.331 в мольном соотношении 2:1.

Предложенный метод получения органо-неорганических протонпроводящих мембран золь-гель методом основывался на реакции избытка

указанной смеси эпоксидных смол с АЭС в виде калиевой соли при их различном соотношении с образованием олигомера с концевыми эпоксидными группами. Контроль за ходом этой стадии реакции осуществляли путем определения содержания концевых эпоксидных групп. Последующее введение концевых триэтоксисилильных групп проводили за счет реакции эпоксидных групп с 3-(амипропил)триэтоксисилоном. Такой подход позволяет избежать образования гидролитически нестабильной связи Si—O—C. При этом реакционную смесь выдерживали до полного исчезновения полосы поглощения эпоксидных групп в ИК-спектре (930 см^{-1}) [15]. Общая схема получения образующегося прекурсора представлена ниже.

В результате реакций получены два этокси-
сильных прекурсора с разной длиной АОЭ блока и
содержащих различное количество сульфогрупп в
своем составе. После проведения процесса их золь-
гель конденсации были получены ППМ, облада-
ющие достаточной прочностью и эластичностью.
После перевода их в кислотную форму пленка с $n=2$
сохраняла эластичность (ППМ-1), в то время как
пленка с $n=5$ становилась хрупкой (ППМ-2).

В ИК-спектрах ППМ присутствуют полосы валентных колебаний силоксановых структур при $1050\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, ОН-групп — при 3600 см^{-1} и SO_3H -групп — при 935 см^{-1} [15].

Кривые температурной зависимости теплоемкости и проводимости синтезированных в данном

исследованиях ППМ приведены на рис. 1 и 2 соответственно, а их показатели, как и другие характеристики, обобщены в таблице. Как видно из

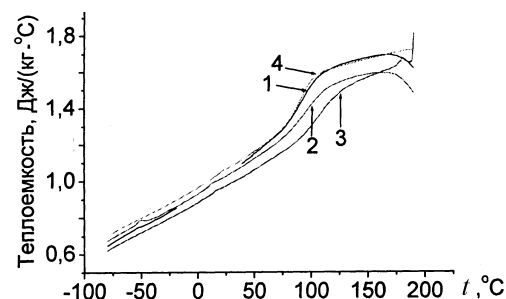


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ППМ: 1 — ППМ-1; 2 — ППМ-1-ФТЭС; 3 — ППМ-2; 4 — ППМ-2-ФТЭС.

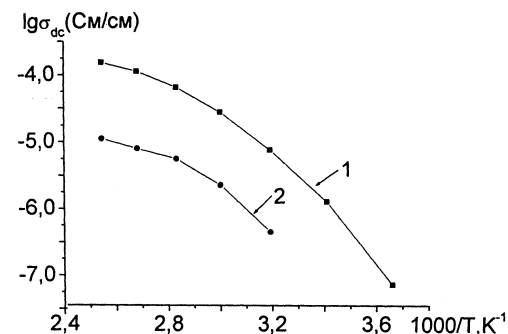


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости
ППМ: 1 — ППМ-1; 2 — ППМ-1-ФТЭС.

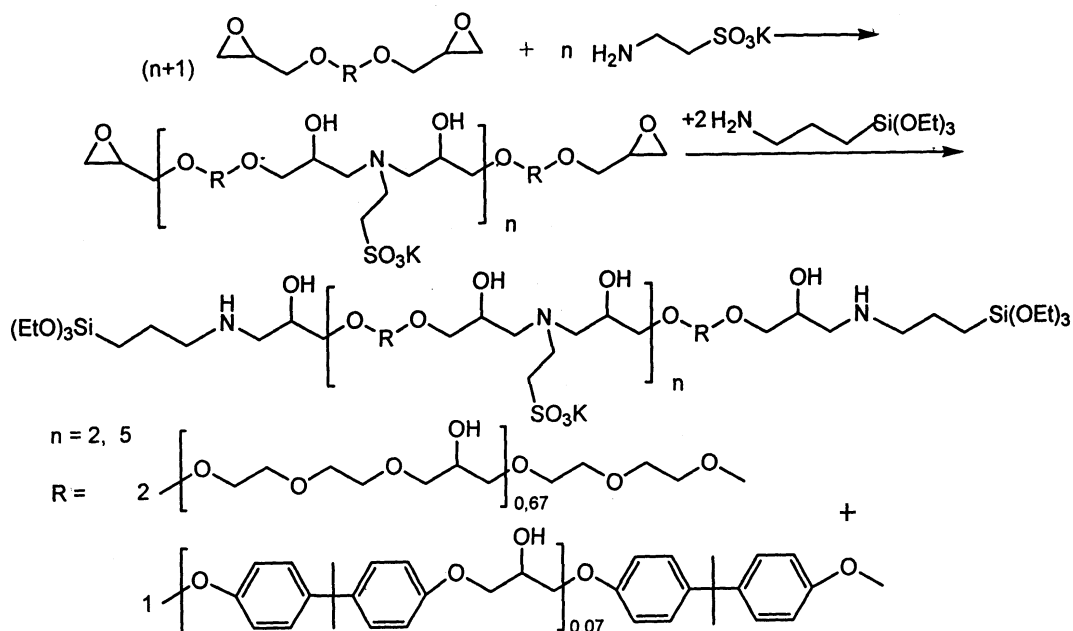


рис. 1, ППМ-1 и все другие соединения обладают аморфной структурой, что является необходимой предпосылкой для достижения диссоциации кислотных групп и реализации транспорта протона [16]. Зависимость протонной проводимости (σ_{dc}) полученных мембран от температуры (рис. 2) свидетельствует об ее ионном характере [17]. Ее нелинейность, подчиняющаяся, как и в случае ранее исследованных нами ППМ [11], уравнению Вогеля–Таммана–Фальчера [16, 18], указывает на механизм протонной проводимости, связанный с сегментальной подвижностью АОЭ цепей (механизм Гротгуса).

Физико-химические свойства ППМ

ППМ	n	СОЕ, мэкв/г		W, %	H_{dc} , См/см (120 °С)	T_g , °С
		вычислено	най- дено			
ППМ-1	2	1.39	1.67	75	$1.5 \cdot 10^{-4}$	89
ППМ-1-ФТЭС	2	1.06	1.06	65	$1.0 \cdot 10^{-5}$	95
ППМ-2	5	1.80	1.65	85	—	98
ППМ-2-ФТЭС	5	1.44	1.40	78	—	107

Как следует из таблицы, мембраны ППМ-1 и ППМ-2 характеризуются значениями температур стеклования (T_g) в положительной области температур. Величина СОЕ синтезированных мембран превышает таковую для Nafion (~0.9 мэкв/г [2]) и полученных нами ранее ППМ с применением олигоэтиленоксида (0.4—0.6 мэкв/г) [11], что отражается и на более высоком ее водопоглощении (W) по сравнению с Nafion (20—40 % [2]). Однако влагопоглощение ППМ-1 и ППМ-2 остается на том же уровне, что и для полученных нами ранее мембран [11]. Значение протонной проводимости для мембраны ППМ-1 в безводных условиях ($1.51 \cdot 10^{-4}$ См/см) сопоставимо с таковым для гелеобразных электролитов, полученных золь–гель конденсацией алкоксисилильного производного α -метил- ω -олигооксиэтиленгликоля с допированием сульфопроизводным данного олигоэфира (10^{-8} — 10^{-4} См/см при 100 °С в обезвоженном состоянии [9, 10]), и превышает таковую для мембран на основе α,ω -ди(триэтоксисилильного производного олигооксиэтиленгликоля с допантом — монододецилфосфатом (10^{-7} — 10^{-8} См/см при 80 °С в отсутствие увлажнения) [6]. Следует указать, что полученная нами ППМ-1 характеризуется в безводной среде

при аналогичных условиях уровнем проводимости выше, чем мембраны в работе [11] (при 120 °С 10^{-6} — 10^{-5} См/см).

С целью увеличения кремнийорганической фазы в исследуемых ППМ, которая, как известно, способствует удержанию воды при температуре выше 100 °С (связанная вода) и повышению протонной проводимости [5, 19], был проведен совместный золь–гель процесс синтезированных выше прекурсоров с фенилтриэтоксисилом при их весовом соотношении 3:2 (ППМ-1-ФТЭС и ППМ-2-ФТЭС, таблица). Повышение содержания кремнийорганической составляющей мембраны приводит к закономерному увеличению значения T_g , понижению величин СОЕ и влагопоглощения (таблица). Вследствие этого снижается практически на порядок и величина протонной проводимости для образца ППМ-1-ФТЭС. Отметим, что полученная на основе прекурсора с $n=5$ пленка (ППМ-2-ФТЭС) в кислотной форме оказалась хрупкой.

Термостабильность протонпроводящих мембран является определяющей характеристикой температурных пределов их эксплуатации. Как следует из термогравиметрических кривых, процесс разложения синтезированных ППМ проходит в три стадии (рис. 3).

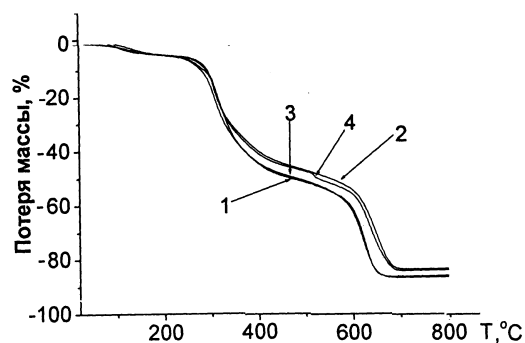


Рис. 3. Термогравиметрический анализ ППМ: 1 — ППМ-1; 2 — ППМ-1-ФТЭС; 3 — ППМ-2; 4 — ППМ-2-ФТЭС.

Первая стадия потери массы, связанная с удалением воды, сорбированной из воздуха [5, 19], и, возможно, образующейся в процессе конденсации остаточных силанольных групп [20], характеризуется небольшой потерей массы (порядка 4 %) и лежит в области температур до 170—175 °С. Следует заметить, что доля связанной воды для органо-неорганических ППМ на основе Nafion 112 и тетраэтоксисилана после сушки при 105 °С также составляет 4—5 % [5] и начинает удаляться из не-

органических кремнийоксидных областей при температурах выше 170 °C [5]. Однако роль связанной воды в процессе протонного переноса неоднозначна. В работах [5, 19] показано, что связанная вода, обуславливая протонный перенос по механизму Гротгуса путем структурной диффузии, способствует повышению температуры эксплуатации ППМ, в то время как в работе [21] указывается, что сорбированная окисью кремния вода не способна принимать участие в протонном переносе.

Начало разложения органической части синтезированных ППМ относится к 310—360 °C и практически не зависит от состава. В области температур 600—650 °C теряется 80 % массы полимера.

Таким образом, нами получены ППМ методом золь-гель конденсации на основе amino- и гидроксилсодержащих простых олигоэтиленоксидов, включающих в свой состав оксиэтиленовые фрагменты, третичные аминные группы и вторичные гидроксильные группы. Использование синтезированных функционализированных олигоэтиленоксидов позволяет синтезировать ППМ с более высоким уровнем протонной проводимости в безводных или малоувлажненных условиях в сравнении с ППМ на основе олигоэтиленоксидов.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано етоксисилільні аміно- та гідроксилвмісні олигоетиленоксидні прекурсори з сульфогрупами в своєму складі. На їх основі методом золь-гель конденсації отримано протонпровідні наноструктуровані органо-неорганічні мембрани, здатні до протонної провідності в безводних та малозвожених умовах. Досліджено вплив зміни співвідношення органічної та неорганічної фаз на властивості синтезованих ППМ. Дані мембрани характеризуються провідністю в межах 10^{-5} — 10^{-4} См/см при температурі 120 °C в атмосфері сухого азоту.

SUMMARY. Ethoxysilane aminocontaining oligoether precursors with sulfogroups in their structure have been synthesized. The protonconducting nanostructured organic-inorganic membranes which are capable of proton conductivity under dry conditions or weak humidification have been obtained on the basis of those precursors using sol-gel condensation. The influence of ratio between organic and inorganic phases on properties of synthesized PPM has been investigated. These membranes are characterized by

proton conductivity of 10^{-5} — 10^{-4} S/cm at 120 °C in dry nitrogen atmosphere.

1. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2006. -**50**, №6. -С. 95—102.
2. Zhang Y., Shao K., Zhao C.J. et al. // J. Power Sourc. -2009. -**194**, № 1. -P. 175—181.
3. Kandlikar S.G., Lu Z. // J. Appl. Therm. Eng. -2009. -**29**, №7. -P. 1276—1280.
4. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. -2003. -**15**, № 26. -P. 4896—4915.
5. Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 5. -P. 1529—1537.
6. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membr. Sci. -2001. -**185**, № 1. -P. 83—94.
7. Thangamuthu R., Lin C.W. // J. Power Sourc. -2005. -**150**. -P. 48—56.
8. Barker R.E. // Pure & Appl. Chem. -1976. -**46**, № 2-4. -P. 157—170.
9. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 3. -P. 661—669.
10. Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**, № 11. -P. 2044—2048.
11. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8.
12. Tanaka R., Yamamoto H., Shono A. et al. // Electrochim. acta. -2000. -**45**, № 8-9. -P. 1385—1389.
13. Kim D.S., Yun T.H., Seo M.Y. // Desalination. -2006. -**200**, № 1-3. -P. 634—635.
14. Шевчук О.В., Вортман М.Я., Грищук О.І. та ін. // Композ. полімер. матеріали. -2002. -**24**, № 2. -С. 78—82.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 591.
16. Колисницын В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А., Новиков И.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 1. -С. 3—16.
17. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polymer Sci. Pt. B: Polymer Phys. -1995. -**33**, № 12. -P. 1737—1750.
18. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
19. Chan W.F., Kuo P.L. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 6. -P. 1987—1994.
20. Aparicio M., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2004. -**31**, № 1-3. -P. 103—107.
21. Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membr. Sci. -2006. -**272**, № 1-2. -P. 116—124.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Институт проблем химической физики РАН, Москва

Поступила 15.07.2010

Проблеми хімії гетерогенних координаційних та гібридних систем і матеріалів

Сесія наукових рад НАН України з проблем “Неорганічна хімія” та „Електрохімія”

16 листопада 2010 року в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ) відбулася сесія наукових рад з проблем “Неорганічна хімія” та „Електрохімія”, приурочена до 75-річчя академіка С.В. Волкова. У роботі сесії взяли участь більше 120 науковців, у тому числі 12 академіків та 12 членів-кореспондентів НАН України, 50 професорів — представників вищої школи та НАН України з Києва, Харкова, Одеси, Львова, Донецька, Дніпропетровська, Сімферополя, Полтави, Чернівців, професори з Росії, а також багато учнів та представників наукової школи С.В. Волкова.

Сесія, що була присвячена проблемам хімії гетерогенних координаційних і гібридних систем і матеріалів, розпочалася доповіддю С.В. Волкова „От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии”. Останнім часом С.В. Волков активно розвиває нові концепції у фізико-неорганічній хімії, які базуються на принципах утворення гетерогенних гібридних комплексів у конденсованих фазах у різних процесах — сорбції, екстракції, каталізу, електрохімічних, CVD-та інших. Доповідь у повному обсязі надрукована в цьому номері журналу.

В обговоренні проблемної тематики взяли участь: академік НАН України А.Г. Білоус, члени-кореспонденти НАН України А.О. Омельчук, В.В. Павлішук, В.І. Пехньо та згадані нижче професори. Їх виступи присвячені різним аспектам і напрямам фізико-неорганічної хімії — хімії координаційних сполук, нано- та супрамолекулярної хімії, хімії твердого тіла, одержанню перспективних функціональних гібридних матеріалів, електрохімічним питанням. Наукова цінність виконаних досліджень українських учених для розвитку координаційної хімії, нанохімії, створення композитних матеріалів, вирішення задач енергетики і екології, медицини, біології тощо доволі значуща.

Для широкого кола хіміків-неорганіків, що займаються розробкою і вдосконаленням функціональних матеріалів, кінцевою метою має бути не синтез хімічних сполук, а створення на їх основі матеріалів з певним комплексом структурно-чутливих властивостей. Цими словами розпочав свій виступ А.Г. Білоус (ІЗНХ), темою якого були мультифероїки. На сьогодні це одна із самих “гарячих” тем хімії і фізики сегнетоелектричних і магнітних матеріалів. Мультифероїки — матеріали, в яких одночасно проявляються сегнетоелектричні та магнітні властивості, завдяки чому можна керувати електричним полем магнітними властивостями і навпаки. Про можливість існування речовин, молекули яких мають одночасно електричні та магнітні диполі, було відомо вже давно. А.Г. Бі-

лоус навів приклади матеріалів і композитних структур, в яких проявляються подібні властивості, ознайомив присутніх з тенденціями розвитку досліджень мультифероїків у світі. Розповів про результати досліджень відділу хімії твердого тіла, що він очолює, вивчення лівосторонніх середовищ і мультифероїків на основі оксидних систем, а саме про можливість створення нових пристроїв магнітоелектроніки і шляхи покращення їх характеристик.

Енергозабезпечення та захист довкілля є самими актуальними проблемами сьогодення. Про використання іонних розплавів в якості реакційних середовищ для вирішення даних проблем розповів А.О. Омельчук. Привабливі перспективи в області енергозбереження відкриває створення ядерних реакторів нового покоління, що запрацюють на розплавлено-солевих паливних композиціях і можуть стати екологічно чистими і безпечними. Недаремно наукова спільнота розробила глобальний міжнародний проект — A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, суттєвий внесок у реалізацію якого зробили вчені ННЦ Харківського фізико-технічного інституту та ІЗНХ НАНУ. На спеціально створеному стенді досліджено вплив потужності опромінення, складу фторидного розплаву (носія ядерного палива) та тривалості контакту на корозійну стійкість конструкційних матеріалів. Вченими ІЗНХ при безпосередній участі С.В. Волкова запропоновані шляхи підвищення ефективності енергетичного потенціалу діючих атомних та теплових електростанцій шляхом використання електролізу перегрітої водяної пари для електролітичного одержання водню із гідратованих гідроксидних розплавів. Було показано, що іонні розплави є перспективними для акумулювання та перетворення енергії Сонця в електричну, для прямого окиснення вугілля з одержанням електроенергії та твердих побутових відходів з отриманням синтез-газу, інших цінних сполук для хімічного синтезу. В останньому випадку іонні розплави виконують функції не лише реакційного середовища, але й каталізаторів. Фундаментальні результати досліджень в галузі каталітичного окиснення органічних сполук були отримані саме в ІЗНХ під керівництвом академіка НАН України С.В. Волкова.

Одержанню нових комплексних сполук і особливо дослідженню їх функціональних властивостей було присвячено виступ В.І. Пехньо. Увагу учасників сесії зосереджено на актуальній темі зменшення втрат енергії та шкідливого навантаження у процесах тертя та пошуку нових мастильних матеріалів. У результаті досліджень, що ведуться в ІЗНХ останніми роками, синтезовані нові координаційні сполуки міді з β-дикарбонільними лігандами та молібдену з гідрок-

самовими кислотами, вивчені їх будова, спектрально-структурні характеристики, протизносні та антифрикційні властивості. Отримані координаційні сполуки молібдену і міді запропоновано в якості присадок до ефірів рослинних масел, що забезпечує у процесах тертя формування на металевих поверхнях наночастинок з покращеними протизносними властивостями.

У виступі В.В. Павліщука (ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України) значна увага була приділена принципам фізико-неорганічної хімії, що були закладені і розвинуті С.В. Волковим і знайшли подальший розвиток у працях вітчизняних і зарубіжних дослідників. Наразі особливу цікавість для групи науковців, якими керує В.В. Павліщук, представляють останні праці школи академіка С.В. Волкова, присвячені координаційній хімії процесів, що перебігають у гетерофазних системах. Запропоновані підходи дозволяють описати утворення гомо- і гетерополярних координаційних сполук у твердому стані як продукт гетерофазної взаємодії зародку монокристалу з реагентами, що знаходяться в розчині — тобто зародок монокристалу виступає як повноправний учасник хімічної взаємодії, в результаті якої утворюється складний полярний каркас. Плідні ідеї, пропозиції і доброзичливі зауваження, які висловлював С.В. Волков автору виступу під час опонувannya його дисертацій, виступів на конференціях і в бесідах, справили значний вплив на його дослідження.

Підтримуючи обговорення заданої тематики, професор І.О. Фрицький (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) у своєму виступі звернув увагу на створення нових гібридних біфункціональних наноматеріалів, основаних на двохшарових наночастинок типу ядро—оболонка. Вони складаються з двох (або більше) матеріалів, кожен з яких виконує певну функцію. Головним у створенні таких об'єктів є поступове формування кожного шару необхідного матеріалу. З введенням другого матеріалу у склад наночастинки стає можливою функціоналізація при створенні частинок — флуоресцентних маркерів, носіїв ліків, їх захист від факторів навколишнього середовища, магнітне видалення наночастинок з розчину. Цей підхід було використано для захисту від окиснення частинок комплексів заліза (II) із спіновим переходом. Через помітну чутливість сполук заліза (II) до окиснення були отримані моно- та багатоядерні наночастинок, де функцію ядра виконує бістабільний, саме гібридний матеріал, а ззовні він захищений оболонкою полімеру. У доповіді були розглянуті властивості одержаних гібридних біфункціональних наноматеріалів та перспективи їх практичного застосування.

Спіновий обмін через вуглеводневий спейсер — міф чи реальність? Таким запитанням розпочав свій виступ професор В.Ф. Шулгін (Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського). Для відповіді на це питання були проаналізовані особливо-

сті будови спейсерованих біядерних комплексів міді (II) на основі ацилгідразонів дикарбонових кислот — сполук, що містять два катіони металу, координаційні поліедри яких зв'язані аліфатичним містком (спейсером), та дані досліджень методами магнетохімії (полікристалічні зразки) і спектроскопії ЕПР (рідкі розчини). Одержані результати знайдуть використання при синтезі нових координаційних сполук із передбаченими магнітними, каталітичними властивостями.

У доповіді професора Ю.В. Коровіна (ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України) були розглянуті типи гетероядерних лантанід-лантанідних комплексних сполук з макроциклічними лігандами (біядерні лантанід-лантанідні комплекси, гетероядерні сполуки з калікс-[4]-арен-порфіринами, лантанід-фталокіаніни, поліфлуоресцентні зонди, наносполуки на основі гетероядерних Ln-комплексів), вивчені їх спектри люмінесценції, представлені структури, схематичні формули наноструктурних агрегатів і наносполук. Синтезовані гетероядерні комплексні сполуки можуть виявитися перспективними з точки зору їх функціональності — створення на їх основі гібридних наноматеріалів біомедичного та спеціального призначення.

Виступ, який стосувався взаємодії біядерних кластерів ренію з фосфоліпідами і вищими карбоновими кислотами при формуванні мікрочасток, професор О.В. Штеменко (УДХТУ, Дніпропетровськ) присвятив розгляду питань хімічної взаємодії між компонентами гетерогенної системи фосфоліпід—кластер ренію при утворенні ліпосомних форм, створенню твердих мікрочастинок на основі гібридних систем, застосуванню таких матеріалів у біології та медицині і механізму їх біологічної дії.

Професор Р.С. Гладішевський (ЛНУ ім. І. Франка) ознайомив учасників з останніми науковими роботами з кристалохімії нових халькогенгалогенідних сполук родію та осмію: умови утворення, визначення структур, кристалохімічні закономірності та фізичні властивості сполук. Кристалічні структури розшифровано *ab initio* на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних. У структурі сполуки $\text{OsSe}_2\text{Br}_{12}$ можна виділити фрагменти $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ — $2[\text{SeBr}_3]^+$, а в $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ — $[\text{Cl}_3\text{Rh}]$ — Se_9 — $[\text{RhCl}_3]$. У структурах сполук $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_3\text{Cl}_8$ і $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (лінійний полімер) присутні зв'язки Os—Os, структура $\text{OsS}_{1.18}\text{Se}_{0.82}$ належить до типу марказиту.

Професор Є.П. Ковальчук (ЛНУ ім. І. Франка) запропонував тему — „Функціоналізація поверхні твердих тіл”, де йшлося про модифікацію поверхні нанорозмірних частинок срібла 2-,3-,4-тіоанілінами. Методом електрохімічної десорбції визначено ступінь покриття і оцінена латеральна взаємодія хемосорбованих частинок на поверхні масивного срібла. Розглянута стратегія модифікації поверхні металів і вуглецю хімічним та електрохімічним відновленням катіонів фенілдіазонію, дана порівняльна характеристика поверхневих шарів.

Складні оксиди зі структурою перовскіту (титанати, цирконати) широко використовуються як матеріали з особливими діелектричними властивостями (сегнето-, п'єзоелектрики, конденсатори). Результати вивчення різними методами (ДТА, ІКС, РФА і РФС) термодеструкції оксалатних прекурсорів синтезу оксидів перовскітового сімейства (BaTiO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 і PbZrO_3), які є основою багатьох матеріалів з особливими діелектричними і напівпровідниковими властивостями, були розглянуті у доповіді В.В. Приседського і В.М. Погибка (ДНТУ, НТЦ "Реактив-електрон" НАНУ). Встановлено склади рентгеноаморфних проміжних продуктів і показано, що термодеструкція відбувається за розгалуженими паралельними механізмами, частина з яких веде до низькотемпературного синтезу нанодисперсних перовскітів. Розроблено метод отримання нанодисперсних порошків і компактних наноструктурних матеріалів, який дозволяє знизити на 300—350 °С температуру спікання і підвищити електрофізичні параметри у порівнянні з керамічною технологією.

Проблема створення та оптимізації термоелектричних матеріалів сьогодні вирішується шляхом хімічного дизайну, тобто варіюванням складу та будови сполук, виходячи з характеру фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах. На прикладі систем $\text{Ti—B}^{\text{IV,V}}\text{—C}^{\text{VI}}$ (де $\text{B}^{\text{IV,V}}$ — Sn, Pb, Bi; C^{VI} — Se, Te) професором І.Є. Барчієм (УжНУ) проілюстровано нові підходи щодо пошуку термоелектричних матеріалів на основі тернарних сполук та їх твердих розчинів, конструкційних матеріалів на основі евтектичних сумішей, проаналізовано зміну характеру типу хімічного зв'язку від бінарних сполук до тернарних, а також при переходах $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Pb}^{+2}$, механізм формування твердих розчинів і їх вплив на термоелектричні параметри матеріалів.

Доповідь професора Ю.В. Холина (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) присвячена впливу ефектів кооперативності на рівноваги сорбції та іонного обміну, що відбуваються на поверхні гібридних матеріалів, а також прийомам обробки експериментальних ізотерм сорбції та іонного обміну, що дозволяють виявити ефекти кооперативності та вказати їх характер (позитивна чи негативна кооперативність). Ефективним засобом кількісної характеристики цих ефектів є модель полідентатного зв'язування, застосування якої показано на прикладах сорбції хлоридів низки металів силсесквіоксанами, модифікованими похідними піридинієвих солей та етилендіаміну.

Електрохімічну поведінку гетероядерних комплексів у процесах сплавотворення плідно вивчають у НТУУ "ХПІ". У представленому професорами М.Д. Сахненко та М.В. Ведь матеріалі розглянута проблема врахування впливу гетероядерних комплексів на формування маршрутів електрохімічних реакцій та кінетику їх перебігу.

Передумовами іонних рівноваг у розчинах електролітів є природа сплавотвірних елементів, один з яких входить до складу катіонного комплексу, а інший — до оксометалату (оксоаніону). Типовим прикладом може стати гальванохімія подвійних або багатокомпонентних сплавів вольфраму з металами рідини феруму, розмаїття функціональних властивостей яких привертає увагу як науковців, так і виробників.

Експериментальний матеріал професора Ф.Й. Данилова (УДХТУ) стосувався явища компенсаційного ефекту в електродних процесах з адсорбційною природою поляризації. Температурно-кінетичні дослідження електродних процесів, що протікають в умовах фіксованої адсорбції електроннеактивних органічних речовин, дозволили кількісно оцінити зміни основних активізаційних параметрів. Виявлено фундаментальний взаємозв'язок ентальпії активації і предекспоненціального множника, який названо компенсаційним ефектом. Наслідком цього ефекту є перетин ареніусівських залежностей при так званій критичній температурі, коли можливе звернення інгібувочої дії адсорбції ПАР на кінетику електродних реакцій. Аналіз літературних даних показав, що подібні явища спостерігаються не тільки в електрохімічних, але й гетерогенно-каталітичних та деяких інших системах.

Поза програмою сесії наші гості — директор Інституту високотемпературної електрохімії Уральського відділення РАН професор Ю.П. Зайков та професор В.А. Хохлов ознайомили присутніх з діяльністю інституту в межах основного наукового напрямку — високотемпературної фізичної хімії та електрохімії розплавлених і твердих електролітів. Інститут вирішує фундаментальні проблеми, серед яких: синтез, структура, фізико-хімічні властивості електролітів, іонно-електронних провідників, електродних і комутуючих матеріалів; будова і властивості міжфазних кордонів електролітів з металами, неметалевими матеріалами і газами; термодинаміка та кінетика електрохімічних процесів; електрохімічні джерела струму і способи перетворення енергії; ресурсозберігаючі та екологічно безпечні електрохімічні технології одержання, рафінування, захисту металів, переробки природної і техногенної сировини, включаючи ядерні матеріали.

Учасники сесії та гості тепло привітали академіка С.В. Волкова з ювілеєм, побажали йому міцного здоров'я і творчого довголіття для здійснення всіх планів і наукових задумів. Завершуючи сесію, він дав високу оцінку представленим доповідям та побажав усім науковим колективам і окремим науковцям чіткіше усвідомлювати, що гетерогенна гетерофазна координаційна хімія — це функціональний шлях розвитку хімічної науки і, зокрема, пріоритетних напрямів фізико-неорганічної та нанохімії: координаційної хімії, хімії твердого тіла, хімії метастабільного стану (нано- та інш.), особливо чистих речовин, „green“-хімії тощо.

Л. Коваль, Т. Глушак