

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 77
март
2011

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО Є.А., МУРАФА Н., РОГОВЦОВ О.О., ШУБРТ Я. Плазмохімічний синтез, структура тонких плівок оксиду індію і залежність їх електrofізичних і оптичних властивостей від режимів осадження 3
- ДАВИДЕНКО Ю.М., ФЕРНАНДЕС Л.Т., ФЕРНАНДЕС Л.Р., ГРАНДА С.Г., ПАВЛЕНКО В.О., ФРИДЬКИЙ І.О. Будова та спектральні властивості моноядерного комплексу міді (II) з 3,4,5-триметил-1H-піразолом 7
- ПІТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А. Ізоморфне заміщення атомів у шаруватій структурі титанатів Діона-Якобсона $BaLn_2Ti_3O_{10}$ 10
- СОЛОВЙОВА К.Д., ПАШКОВА О.В., ЧМЕЛЬ Л.Л., РАК А.В. Структурні особливості та магнітні властивості модифікованих гексаферитів $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$ 14
- БРИЧКА А.В., ЯНЧУК І.Б., КОТЕЛ Л.Ю., ЧЕРНЯВСЬКА Т.В., БРИЧКА С.Я. Формування наночасток оксиду церію (IV) на поверхні вуглецевих нанотрубок 17
- ВОЛЮВАЧ О.В., СТРЕЛЬЦОВА О.О. Адсорбція хлориду додецилпіридинію із розчинів, що містять твіни (Твін-40, Твін-60) 21

Органічна хімія

- ПОНОМАРЕНКО С.П., ГАЛКІН А.П., СІВАЧЕК Т.Є., БОРОВИКОВ Ю.Я. Фізико-хімічні властивості N-оксидів похідних піридину 26
- КОРТОКОВА І.В., САХНО Т.В., САХНО Ю.Є., ДРОБІТЬКО І.К. Квантово-хімічне вивчення стабільності аніон-радикалів фторомісних імінів 43

Хімія високомолекулярних сполук

- БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., ДМИТРИЄВА Т.В., КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., ОСТАШКО В.В., КЕРЧА Ю.Ю. Структурні особливості похідних на основі β -циклодекстину та хлориду тримелітового ангідриду 48
- САВЧЕНКО І.О., СИНЮГІНА А.Т., ДАВИДЕНКО М.О., СИРОМЯТНИКОВ В.Г., СТУДЗИНСЬКИЙ С.Л., КОЛЕНДО О.Ю. Полімерні системи на основі 8-гідроксихіноліну та їх електрооптичні властивості 53
- ГОРБАЧ Л.А., БРОВКО О.О., СЛІНЧЕНКО О.А., ГОНЧАРОВА Л.А., СЕРГЄЄВА Л.М., СЕРГЄЄВА Т.А. Колориметричні тест-системи на основі молекулярно-імпринтованих полімерів для селективного розпізнавання малих біоорганічних молекул 59
- ІГНАТОВА Т.Д., НЕСТЕРОВ А.Є., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., МАСЛАК Ю.В. Особливості фазового поділу в ненаповнених і наповнених сумішах поліметилметакрилату з полібутилметакрилатом 65

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО Е.А., МУРАФА Н., РОГОВЦОВ А.А., ШУБРТ Я. Плазмохимический синтез, структура тонких пленок оксида индия и зависимость их электрофизических и оптических свойств от режимов осаждения	3
ДАВИДЕНКО Ю.М., ФЕРНАНДЕС Л.Т., ФЕРНАНДЕС Л.Р., ГРАНДА С.Г., ПАВЛЕНКО В.А., ФРИЦКИЙ И.О. Стресс и спектральные свойства мооядерного комплекса меди (II) с 3,4,5-триметил-1H-пиразолом	7
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А. Изоморфное замещение атомов в слоистой структуре титанатов Диона-Якобсона $BaLn_2Ti_3O_{10}$	10
СОЛОВЬЕВА Е.Д., ПАШКОВА Е.В., ЧМЕЛЬ Л.Л., РАК А.В. Структурные особенности и магнитные свойства модифицированных гексаферритов $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm y}$	14
БРИЧКА А.В., ЯНЧУК И.Б., КОТЕЛ Л.Ю., ЧЕРНЯВСКАЯ Т.В., БРИЧКА С.Я. Формирование наночастиц оксида церия (IV) на поверхности углеродных нанотрубок	17
ВОЛЮВАЧ О.В., СТРЕЛЬЦОВА Е.А. Адсорбция хлорида додецилпиридиния из растворов, содержащих твины (Твин-40, Твин-60)	21

Органическая химия

ПОНОМАРЕНКО С.П., ГАЛКИН А.П., СИВАЧЕК Т.Е., БОРОВИКОВ Ю.Я. Физико-химические свойства N-оксидов производных пиридина	26
КОРОТКОВА И.В., САХНО Т.В., САХНО Ю.Э., ДРОБИТЬКО И.К. Квантово-химическое изучение стабильности анион-радикалов фторсодержащих иминов	43

Химия высокомолекулярных соединений

БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., ДМИТРИЕВА Т.В., КОБЫЛИНСКИЙ С.М., ОСТАШКО В.В., КЕРЧА Ю.Ю. Структурные особенности производных на основе β -циклодекстрина и хлорида тримелитового ангидрида	48
САВЧЕНКО И.А., СИНЮГИНА А.Т., ДАВИДЕНКО Н.А., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г., СТУДЗИНСКИЙ С.Л., КОЛЕНДО А.Ю. Полимерные системы на основе 8-оксихинолина и их электрооптические свойства	53
ГОРБАЧ Л.А., БРОВКО А.А., СЛИНЧЕНКО Е.А., ГОНЧАРОВА Л.А., СЕРГЕЕВА Л.М., СЕРГЕЕВА Т.А. Колориметрические тест-системы на основе молекулярно-импринтированных полимеров для селективного распознавания низкомолекулярных биоорганических молекул	59
ИГНАТОВА Т.Д., НЕСТЕРОВ А.Е., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., МАСЛАК Ю.В. Особенности фазового деления в ненаполненных и наполненных смесях полиметилметакрилата с полибутилметакрилатом	65

УДК541.49+544.72

А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ И ЗАВИСИМОСТЬ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ

Методом химического осаждения из газовой фазы стимулированного низкотемпературной плазмой β-дикетоната индия получены покрытия оксида индия на стеклянных, сапфировых и кремниевых подложках. Анализ методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что в результате этого образуются регулярные nanoостровные структуры, морфология и пространственное размещение которых определяет температурную зависимость электропроводимости и оптического пропускания. Изучены также зависимости электрофизических и оптических свойств от условий осаждения. Отмечена перспективность применения тонких пленок и nanoостровных структур оксида индия для современных нанотехнологических целей.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время оксид индия (III) является основой большинства электропроводящих пленок, электродов фотопроводящих элементов, топливных элементов и т.п. Электропроводящие пленки на основе In_2O_3 обладают уникальными оптическими свойствами. Получение наноразмерных частиц, наноструктурированных и непрерывных пленок из оксида индия имеет большое значение для микроэлектроники благодаря широкому спектру полезных свойств (нелинейно-оптические эффекты, высокая каталитическая эффективность, реактивность и др.).

Физические свойства тонких пленок находятся в прямой зависимости от наноморфологии осадков, которая, в свою очередь, определяется свойствами прекурсора (летучестью, механизмом термического разложения, кинетическими параметрами и др.) и режимами осаждения.

Для синтеза оксидных пленок в качестве исходных реагентов нами были использованы ацетилацетонат и трифторацетилацетонат индия. Выбор базировался на результатах дериватографических и масс-спектрометрических исследований, а также учете возможностей установки плазмохимического низкотемпературного синтеза пленочных покрытий Плазма 600-ТМ. Условия синтеза на данной установке следующие: температура испарения и сублимации реагентов не должна превышать 170 °С (обусловлено конструктивными особенностями установки); исходные реагенты должны иметь сравнительно высокое давление на-

сыщенных паров. Как было установлено ранее, одним из вариантов фрагментационного распада β-дикетонатных соединений являются фрагменты типа М–О, что способствует прохождению синтеза оксидных пленок в процессе плазмохимического осаждения. Синтез исходных β-дикетонатов индия осуществляли по методикам [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Осаждение PACVD проводили на установке Плазма 600-ТМ. Плазменный низкотемпературный разряд мощностью 0.2—0.7 кВт и частотой 13.5 МГц возбуждали емкостным способом при давлении в рабочей камере 40—266 Па (0.3—2 Торр). В качестве плазмообразующего газа при синтезе оксидных пленок применяли аргон. Исходный реагент загружали в кварцевую ампулу испарителя с калиброванным отверстием. Использование ампул с различным диаметром выходного отверстия (от 0.2 до 1.2 мм), а также управление скоростью потока газа-носителя и температурой испарения позволяло контролировать поступление исходного реагента в зону осаждения.

Для исключения осаждения прекурсора на пути от испарителя до подложки этот объем нагревали до температуры, превышающей температуру его испарения, но меньшей, чем температура деструкции. Для нагрева подложек использовали резистивный нагреватель, температуру контролировали с помощью термопары с точностью до 1 °С. Нагреватель и термопара были защищены от воздействия плазмы экраном из алюминиевой фольги. Пленки оксидов осаждали на различные под-

ложки — сапфир, кремний, кварц. Перед началом процесса осаждения подложки подвергали плазмохимической очистке при $W_p = 700$ Вт и давлении 0.3 Торр в атмосфере аргона.

Технические данные и конструкция установки плазмохимического осаждения влияют на параметры технологического процесса, что, в свою очередь, определяет физические характеристики пленок. При установлении оптимальных технологических параметров (мощность плазменного разряда, давление в камере, температура подложки) процесса осаждения оксидных пленок в качестве основных показателей качества пленок принимали их структурные характеристики и удельное электросопротивление.

Концентрацию реагентов контролировали по величине давления в рабочей камере. Поскольку ее размеры довольно большие (длина 300 мм, диаметр 200 мм), то для достижения удовлетворительной скорости роста возникла необходимость увеличения концентрации реагентов в непосредственной близости от подложек. С этой целью подачу реагентов в зону осаждения осуществляли по кварцевой трубке, длину которой определяли в зависимости от технологических условий нанесения пленок (120—170 мм). В процессе прохождения по кварцевой трубке реагенты находились в зоне плазменного разряда, что способствовало их переводу в реакционно-способное возбужденное состояние.

В процессе получения пленок оксида индия в качестве плазмообразующего реагента и газа-носителя использовали аргон. Давление в зоне реакции меняли в пределах 0.3—1.0 Торр, мощность плазменного разряда составляла 200—700 Вт, температура под-

ложки — не более 220 °С, расход газа-носителя — 20—100 мл/мин.

Полученные образцы пленок исследовали с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Использовали комбинированный прибор SEM PHILIPS XL 30 CP, находящийся в Институте неорганической химии Чешской академии наук. Режим сканирования позволял однозначно судить об элементном составе тех или иных наноструктур, наблюдаемых в выделенном окне.

Детали строения наноструктур, образуемых в процессе осаждения, исследовали просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения HRTEM (Институт неорганической химии Чешской академии наук). Образцы готовили согласно стандартным методикам. Оже-спектроскопический прибор JAMP-105 применяли для экспресс-оценки элементного состава получаемых покрытий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оже-спектроскопический анализ химического состава пленок показал, что они как на кремниевых, так и на ди-

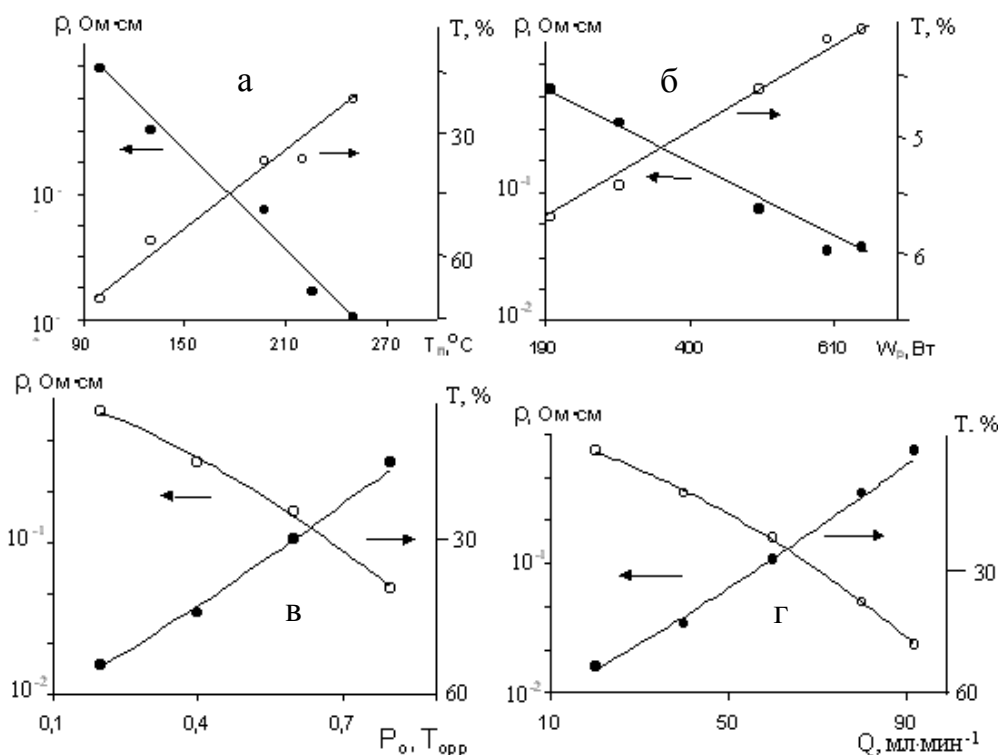


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок оксида индия от температуры подложки (а), мощности плазмы (б), давления в рабочей камере (в), потока газа-носителя (г). $W_p = 300$ Вт (а, г); $P_0 = 0.6$ Торр (а, б, г); $T_{\text{п}} = 200$ °С (б-г); $W_p = 200$ Вт, $Q = 60$ мл·мин⁻¹ (в).

электрических подложках (сапфир, кварц), имеют стехиометрический состав In_2O_3 .

На рис. 1 приведены зависимости электросопротивления и оптического пропускания от параметров режима осаждения. Объяснить такие зависимости можно, опираясь на данные о строении и морфологии осадков.

EDX-анализ распределения элементного состава в области подложки [3] показывает, что осадок имеет явно выраженную nanoостровную структуру, поскольку K -пик кремния — наиболее интенсивный и составляет около трети суммарной энергетической дисперсии во всей области, выделенной для наблюдения. Соотношение интенсивностей, отвечающих содержанию индия и кислорода, соответствует стехиометрическому в кристалле In_2O_3 .

Основная nanoостровная структура — сфероидная. На рис. 2. показано, что на поверхности подложки сфероподобные структуры случайно распределены по поверхности субстрата. Размер (диаметр) сфероподобных частиц, очевидно, изменяется по закону нормального распределения. Анализ распределения частиц по размеру показывает, что чаще всего встречаются сфероидные частицы диаметром 75 нм. HR-TEM-изображение одной из таких частиц показано на рис. 3.

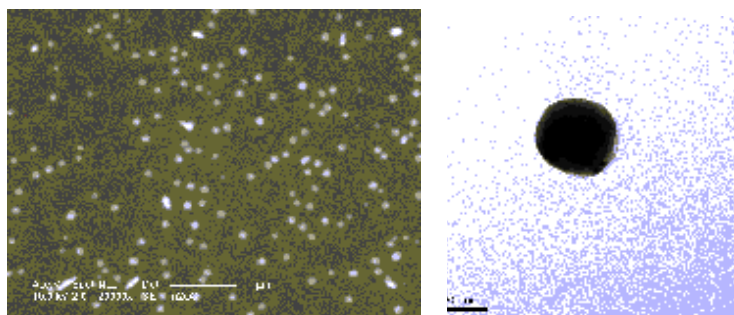


Рис. 2. SEM-изображение участка покрытия оксидом индия при малом разрешении.

Рис. 3. HRTEM-изображение сфероидной частицы на поверхности кремниевой подложки.

Исследование сфероидных частиц разного размера методом HRTEM показывает, что все они имеют почти идеальную сферическую поверхность на 3/4 всего объема частицы и только менее 1/4 деформировано, что, видимо, объясняется сопряжением сфероидной частицы с гнездом зародыша первоначального роста. Изучение сфероидных частиц HRTEM при более высоком разрешении показывает, что увеличение их диаметра происхо-

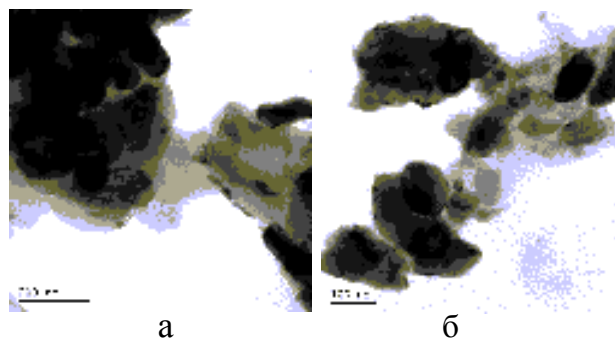


Рис. 4. Сопряжение nanoагрегатов с помощью аморфных мостиков $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$ (а); объединение nanoагрегатов (б).

дит путем последовательного наращивания сплошной кубической решетки In_2O_3 .

Кроме сфероидных частиц, на SEM-изображении просматриваются частицы несимметричной формы (рис. 2). На рис. 4, а приведено HRTEM-изображение таких частиц. Оказалось, что этот nanoобъект представляет собой сопряжение агрегатов nanoструктур — сфероидных, овальных и фрактально-аморфных, причем соединительной nanoструктурой является фрактально-аморфная.

На рис. 4, б показан пример объединения nanoагрегатов различных размеров. На этом и на других HRTEM-изображениях nanoагрегатов можно наблюдать сросшиеся nanoостровные структуры, форма которых происходит от первоначально сфероидных nanoостровных структур, связанных между собой мостиком In_2O_3 . Видны также и сфероидные включения различного размера (большинство диаметром 75 нм), которые наблюдаются только через просвечивающую аморфную фазу.

Формирование nanoагрегатов, как следует из анализа всех HRTEM-изображений, является следующим этапом эволюции nanoструктур после зародышеобразования и осаждения сфероидных nanoостровов. Гомогенная кристаллизация является энергетически наиболее выгодной и в процессе осаждения кислородсодержащие фрагменты, образованные в результате фрагментации прекурсора, связываются с массивами, образующимися из таких же фрагментов, диффундируя через аморфный слой. В результате этого формируется резкая граница между фазами (рис. 5, а).

Возможно образование зародышей на кристаллической nanoструктуре и рост новой структуры

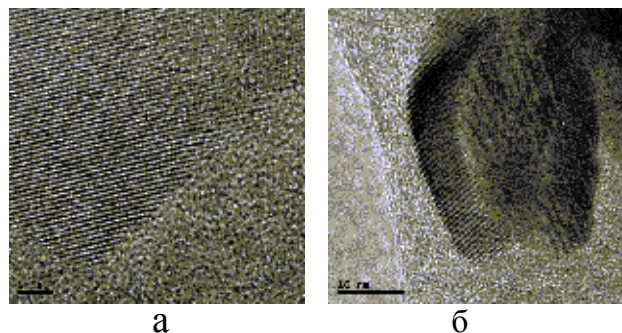


Рис. 5. Граница между нанокристаллической (In_2O_3) и фрактально-аморфной ($\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$) частями наноструктур: *а* — граница кристаллической и аморфной фазы; *б* — разделение трех фаз.

в процессе гомогенной кристаллизации (рис. 5, б).

ВЫВОДЫ. Тонкие пленки оксида (оксикарбида) индия, получаемые из газовой фазы β -дикетонатов индия в условиях высокочастотной низкотемпературной плазмы, представляют собой объединение наноагрегатов, состоящих из нанокристаллических островных структур In_2O_3 , связанных между собой аморфной соединительной массой фрактальной структуры $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$.

Формирование наноагрегатов начинается с образования зародышей, частиц In_2O_3 , связанных с решеткой подложки или дислокацией/дефектом, стохастически распределенных на поверхности подложки. В дальнейшем к этим частицам присоединяются фрагменты развала молекулы β -дикетонатов, содержащих атомы индия и кислорода, в результате чего происходит гомогенная нанокристаллизация с образованием сплошных сфероидных (с минимумом поверхностной энергии) частиц. Размер (диаметр) сфероидных частиц изменяется по статистическому закону нормального распределения. Максимум приходится на частицы размером 75 нм.

Неравномерность распределения этих частиц по поверхности подложки приводит к тому, что в местах скопления сфероидов, когда расстояние между ними становится меньше их диаметра, образуется гомогенная кристаллическая структура In_2O_3 , соединяющая два или более сфероидов с образованием связного нанокристалла произвольной формы. Фрактальные структуры состава $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$ имеют меньшую по сравнению со стехиометрической

структурой In_2O_3 энергию связи и поэтому группируются на поверхности нанокристалла. Соседние нанокристаллы вместе с аморфной оболочкой образуют наноагрегат, в состав которого могут войти также сфероидные частицы, оказавшиеся между ними в зоне перекрывания аморфной оболочки.

Увеличение температуры подложки, мощности плазмы, давления в рабочей камере, потока газа-носителя приводит к росту числа и размеров образуемых в результате осаждения объединенных наноагрегатов. В результате происходит увеличение эффективного сечения проводящей фазы и поверхности подложки, закрытой наноагрегатами, что и объясняет установленные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок, полученных плазмохимическим методом от режимов их синтеза.

РЕЗЮМЕ. Методом хімічного осадження з газової фази стимульованого низькотемпературною плазмою β -дикетонату індію отримані покриття оксиду індію на скляних і кремнієвих підкладках. Аналіз методами скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в результаті цього утворюються регулярні наноострівні структури, морфологія і просторове розміщення яких визначає температурну залежність електропровідності та оптичного пропускання. Вивчено залежності електрофізичних і оптичних властивостей від умов осадження.

SUMMARY. The method of chemical vapor deposition stimulated by low-temperature plasma β -diketonates of indium obtained indium oxide coating on glass and silicon substrates. Analysis of scanning electron microscopy and electron microscopy, high resolution shows that as a result of the formation of regular nano-island structure, morphology and spatial distribution of which determines the temperature dependence of electrical conductivity and optical transmission. We study the dependence of the electrical and optical properties of the deposition conditions. The promising applications of thin films and nano-island structures of indium oxide for modern nanotechnology purposes are signified.

1. Fernelius W.C., Bryant B.E. // Inorg. Syn. -1957. -5. -P. 105—113.
2. Fay R.C., Piper T.S. // J. Emer. Soc. -1963. -P. 500—504.
3. Герасимчук А.І., Желєзнова Л.І., Мазуренко Є.А. та ін. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 6. -С. 73—77.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии
Чешской академии наук, Прага

Поступила 29.09.2010

Ю.М. Давиденко, Л.Т. Фернандес, Л.Р. Фернандес, С.Г. Гранда, В.О. Павленко, І.О. Фрицький
**БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ (II)
З 3,4,5-ТРИМЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛОМ**

Встановлено, що при взаємодії порошкоподібної міді з 3,4,5-триметил-1H-піразолом (TMPZ) у диметилформамідному розчині в присутності ацетату амонію та при вільному доступі кисню відбувається повне розчинення металу з утворенням моноядерного комплексу міді (II). За даними рентгеноструктурного аналізу центральний атом знаходиться у викривленому октаедричному оточенні двох атомів азоту від двох монодентатно координованих молекул 3,4,5-триметил-1H-піразолу та чотирьох атомів кисню від псевдохелатно координованих ацетат-аніонів. У моноядерному комплексі міді (II) ліганди знаходяться у цис-положенні по відношенню один до одного. Молекули комплексу $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків агрегуються з утворенням одновимірного лінійного координаційного полімеру.

ВСТУП. Зростаючий інтерес до координаційних сполук (КС) на основі піразольних лігандів пов'язаний із низкою їх цікавих та специфічних властивостей [1, 2]. Так, комплекси міді (II) з піразолами використовують у біонеорганічній хімії як моделі активних центрів мідьвмісних металоферментів, таких як гемоціанін та тирозиназа [3, 4]. Згадані вище сполуки виявляють цікаві магнітні властивості і тому знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі.

У супрамолекулярній хімії комплекси $\text{Cu}(\text{II})$ з лігандами піразольного типу можуть бути використані як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук чи координаційних полімерів [5, 6]. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів (наприклад, карбоксилатів) може призводити до утворення сполук з більш складною топологією.

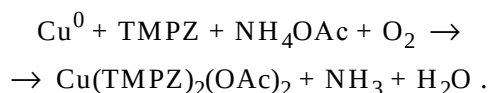
Комплекси міді (II) з карбоксилат-аніонами є важливими об'єктами в координаційній хімії [7, 8]. Наявність великої кількості способів координації карбоксилатів забезпечує їх використання в якості додаткових лігандів у формуванні як моно-, так і поліядерних полімерних координаційних сполук, а також супрамолекулярних ансамблів [9, 10].

Поеднання піразольних та карбоксилатних лігандів у синтезі може забезпечити утворення координаційних сполук з цікавою будовою та властивостями.

Відомо, що координаційні сполуки можна отримати, виходячи з нульвалентних металів. Дана стратегія називається "прямим синтезом" КС [11]. Метод прямого синтезу дає можливість отримати моно-, поліядерні та гетероядерні сполуки з різними протонвмісними лігандами, причому з ви-

сокими виходами та в одну стадію синтезу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі описані синтез, будова та спектральні властивості одержаного за методикою прямого синтезу моноядерного комплексу $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$, де TMPZ — 3,4,5-триметил-1H-піразол. Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



Для отримання $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ як вихідні компоненти реакції використовували порошок міді, ацетат амонію та TMPZ, взяті у співвідношенні 1:1:1. Реакцію проводили при постійному перемішуванні та нагріванні.

У плоскодонний реактор на 100 мл вносили наважку металічної міді (0.224 г, 3.5 моль), ацетат амонію (0.27 г, 3.5 моль), додавали наважку 3,4,5-триметил-1H-піразолу (0.385 г, 3.5 ммоль). Реакційну суміш заливали диметилформамідом (5 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення порошку міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишали на повітрі при кімнатній температурі. Через 7 днів у розчині утворювалися блакитні голчасті кристали, придатні до рентгено-структурного аналізу. Вихід 65 %.

Знайдено, %: С 46.73; Н 6.29; N 13.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (401.95). Розраховано, %: С 47.76; Н 6.46; N 13.93.

Елементний аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили на аналізаторі CHN-O-RAPID фірми Heraeus. Спектри дифузного відбиття (СДВ)

та електронні спектри поглинання (ЕСП) записували на спектрометрах Varian Carry 5000 та Varian Cary 50 відповідно, ІЧ-спектри в таблетках з KBr — на приладі Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR в області $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурний аналіз проведений на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD4 методом ψ -сканування на $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [12]. Атоми водню молекул води було локалізовано об'єктивно з диференціальних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення. Координати C–H-протонів розраховувалися з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких входили дані протони.

Попередні висновки щодо складу і будови отриманого комплексу Cu(II) було зроблено на основі результатів елементного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії. В ІЧ-спектрі отриманого комплексу спостерігались смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$ та аліфатичних $\nu(\text{CH})$ у вигляді мультиплету в області $2880\text{—}3100\text{ см}^{-1}$. Інші піки, притаманні для піразольного ядра, знайдено в області $1700\text{—}650\text{ см}^{-1}$. В області $2800\text{—}2900\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги поглинання валентних коливань метильних груп ацетат-аніонів. Карбоксильна група ацетат-аніону дає дві чіткі характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах: асиметричні валентні коливання $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1560 см^{-1} і симетричні $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1440 см^{-1} . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи (Δ) становить 120 см^{-1} , що свідчить про місткову чи хелатну її координацію [13]. Досить інтенсивний та гострий пік в області 1340 см^{-1} означає наявність коливань $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Електронні спектри поглинання диметилформамідного розчину та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу показали присутність широкої смуги поглинання в області 600 нм (16000 см^{-1}), що свідчить про октаедричне оточення йонів міді (II). Незмінність положення смуг поглинання та співвідношення інтенсивностей вказує на подібність будови координаційної сфери комплексу у кристалічному стані та в диметилформамідному розчині.

Молекулярну будову сполуки $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$

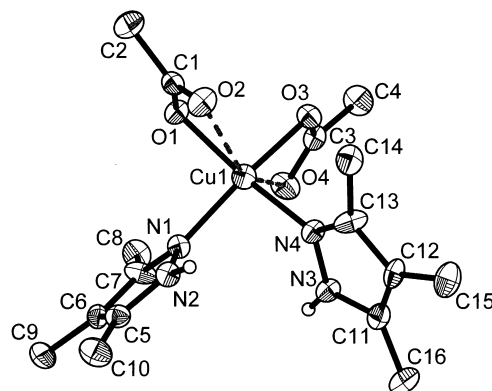


Рис. 1. Будова моноядерного комплексу $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$.

(OAc)₂ (рис. 1) було встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Координаційна сфера моноядерного комплексу міді сформована двома протонуваними монодентатно координуваними молекулами 3,4,5-триметил-1H-піразолу та псевдохелатно координуваними ацетат-аніонами. Дані ліганди знаходяться у цис-положенні по відношенню один до одного. Центральний атом міді за рахунок реалізації ефекту Яна–Теллера має викривлене октаедричне оточення. Два атоми азоту, що належать двом молекулам 3,4,5-триметил-1H-піразолу ($\text{Cu}=\text{N} = 2.000(6)\text{—}2.012(6)\text{ Å}$), та два атоми кисню, які належать ацетат-аніонам ($\text{Cu1}=\text{O1} = 1.990(5)$ і $\text{Cu1}=\text{O3} = 1.995(5)\text{ Å}$) мають приблизно однакові значення довжин зв'язків і тому займають чотири екваторіальні позиції відносно атома міді. Аксіальні позиції в структурі зайняті двома іншими атомами кисню ацетат-аніонів ($\text{Cu1}=\text{O2} = 2.472(6)$, $\text{Cu1}=\text{O4} = 2.486(6)\text{ Å}$) за рахунок їх видовження по відношенню до величин вищенаведених зв'язків. Такі величини довжин зв'язків $\text{Cu}=\text{O}$ та просторове їх розміщення свідчить про викривлене октаедричне оточення $\text{Cu}(\text{II})$ та про псевдохелатну координацію карбоксилатних груп з утворенням чотиричленних циклів [14]. Наведений вище спосіб хелатування ацетат-аніону було знайдено в багатьох сполуках $\text{Cu}(\text{II})$ [15—17]. При порівнянні відстаней $\text{Cu}=\text{O}$ з літературно знайденими виявилось, що зв'язки в екваторіальній площині моноядерного комплексу ($1.990(6)$ і $1.995(7)\text{ Å}$) незначно довші за знайдені в літературі ($1.970\text{—}1.974\text{ Å}$). Порівнюючи аксіальні довжини зв'язків отриманого нами комплексу ($2.472(5)$ і $2.486(6)\text{ Å}$) з літературними даними ($2.281\text{—}2.685\text{ Å}$) виявилось, що на відміну від екваторіальних аксіальні зв'язки попадають у проміжок літературних вели-

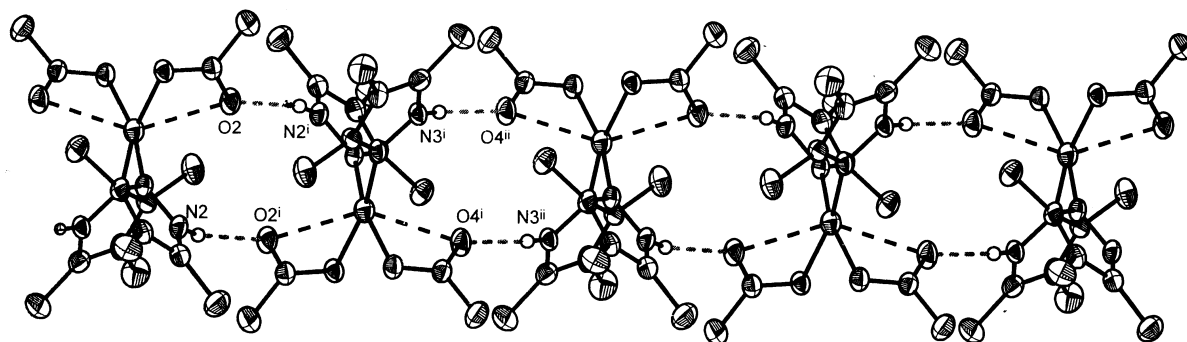


Рис. 2. Агрегація молекул моноядерного комплексу $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ в 1D-полімерний ланцюг.

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути ($^\circ$) у структурі $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Cu1–N4	1.990(6)	N4–Cu1–O1	166.84(19)
Cu1–O1	1.991(5)	N4–Cu1–O3	90.8(2)
Cu1–O3	1.996(5)	O1–Cu1–O3	89.2(2)
Cu1–N1	2.007(6)	N4–Cu1–N1	91.5(2)
Cu1–O2	2.473(5)	O1–Cu1–N1	91.9(2)
Cu1–O4	2.489(5)	O3–Cu1–N1	165.3(2)
O3–C3	1.277(9)	N4–Cu1–O2	109.70(19)
O1–C1	1.276(9)	O1–Cu1–O2	57.24(17)
O4–C3	1.229(10)	O3–Cu1–O2	96.1(2)
O2–C1	1.234(9)	N1–Cu1–O2	96.8(2)
Cu(1)···Cu(1)*	5.966(4)	N4–Cu1–O4	94.8(2)
Cu(1)···Cu(1)**	6.089(6)	O1–Cu1–O4	96.3(2)
		O3–Cu1–O4	57.22(19)
		N1–Cu1–O4	108.1(2)
		O2–Cu1–O4	144.6(2)

Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: * 1–x, –y, –z; ** 1–x, 1–y, 2–z.

чин [16, 17]. Довжини зв'язків і значення валентних кутів наведені в таблиці.

У кристалічній ґратці сполуки спостерігається поєднання молекулярних комплексів у 1D-полімерний ланцюг (рис. 2) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків $\text{N} \cdots \text{O}$. Ці водневі зв'язки утворені $\text{N} \cdots \text{H}$ -групами монодентатно координованих молекул 3,4,5-триметилпіразолу та атомами кисню ацетат-аніонів, аксіально розташованими по відношенню до центрального атома міді (II). У структурі присутні два типи водневих зв'яз-

ків: з відстанями, що дорівнюють $\text{N}(2) \cdots \text{H}(2) \cdots \text{O}(2) = 2.749(7) \text{ Å}$ і $\text{N}(3) \cdots \text{H}(3) \cdots \text{O}(4) = 2.768(7) \text{ Å}$.

Кожна пара водневих зв'язків одного типу бере участь у формуванні двох різних десятичленних циклів, які чергуються вздовж полімерного ланцюга. Внаслідок такої організації кристалічної упаковки міжмолекулярні відстані $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1)$ становлять 5.966(6) і 6.089(6) Å.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії порошкообразной меди с 3,4,5-триметил-1H-пиразолом (TMPZ) в диметилформамидном растворе в присутствии ацетата аммония на воздухе происходит полное растворение металла с образованием моноядерного комплекса меди (II). По данным рентгеноструктурного анализа, центральный атом находится в искривленном тетрагонально-бипирамидальном окружении двух атомов азота от двух монодентатно координированных молекул 3,4,5-триметил-1H-пиразола и четырех атомов кислорода от псевдо-бидентатно координированных ацетат-анионов. В моноядерном комплексе меди (II) лиганды находятся в *cis*-положении по отношению друг к другу. Молекулы комплекса $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ с помощью межмолекулярных водородных связей образуют одномерный линейный координационный полимер.

SUMMARY. The mononuclear complex of Cu(II) was prepared by the reaction of copper powder and 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole (TMPZ) in the dimethylformamide solution on the air oxygen in the presence of the ammonium acetate. According to X-ray single crystal analysis $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ is mononuclear complex in which copper atom is six coordinated by two N atoms belonging to the two monodentately coordinated 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole molecules and four O atoms of the acetate anions coordinated in a pseudo-chelate mode. 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole and carboxylates in the coordination sphere of central Cu(II) is *cis* oriented with respect to each other. The molecules of complex $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ are connected through intermolecular hydrogen bonds in the one-dimensional linear chain.

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. -1993. -P. 943.
2. La Monica G., Ardizzoia G.A. // Prog. Inorg.Chem. -1997. -**46**. -P. 151.
3. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**82**. -P. 243.
4. Raptis R., Georgakaki I., Hockless D. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**. -P. 1632—1634.
5. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
6. Seredyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
7. Halcrow M.A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346.
8. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862.
9. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
10. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta. Cryst. -1993. № 6. -P. 1041—1044.
11. Скопенко В.В., Гарновський А.Д., Козозей В.Н. Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2002.
14. Порай-Кошиз М.А. // Журн. структур. химии. -1980. -**21**, № 3. -P. 147—180.
15. Davydenko Y.M., Fritsky I.O., Pavlenko V.O. et al. // Acta Cryst. -2009. -P. 691—692.
16. Karmakar A., Bania K., Baruah A.M., Baruah B.J. // Inorg. Chem. Com. -2007. -**10**. -P. 959—964.
17. Deka K., Laskar M., Baruah B.J. // Polyhedron. -2006. **25**. -P. 2525—2529.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.09.2010

УДК 546.431'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЩЕНИЕ АТОМОВ У ШАРУВАТИЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ ДІОНА–ЯКОБСОНА $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Визначено та проаналізовано умови ізоморфних заміщень атомів в А- і В-позиціях тришарової структури титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типам $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$) та $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$. Встановлено необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах.

Досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, тому дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) титанатів Діона–Якобсона (DJ) $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які володіють комплексом цінних діелектричних та люмінесцентних властивостей [1—3], має безсумнівне наукове та практичне значення. На підставі одержаних результатів можна буде визначити критерії існування ізоморфнозаміщених фаз DJ на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ і використати їх для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових матеріалів.

ЭКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі проведено дослідження умов ізовалентних заміщень атомів РЗЕ в кубоокта-

едричних позиціях ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типу $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), атомів барію у міжблочних шарах по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та атомів титану в оксигенооктаедричних позиціях по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$), а також умов гетеровалентного заміщення атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$.

На підставі результатів наших досліджень механізмів утворення індивідуальних тришарових титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4] одержання ізоморфнозаміщених полікристалічних зразків на їх основі проводили шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) барію, РЗЕ, титану та інших металів в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (при 1670 К і часі витримки 4 год). Як вихідні використовували водні розчини BaCl_2 ,

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. -1993. -P. 943.
2. La Monica G., Ardizzoia G.A. // Prog. Inorg.Chem. -1997. -**46**. -P. 151.
3. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**82**. -P. 243.
4. Raptis R., Georgakaki I., Hockless D. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**. -P. 1632—1634.
5. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
6. Seredyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
7. Halcrow M.A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346.
8. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862.
9. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
10. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta. Cryst. -1993. № 6. -P. 1041—1044.
11. Скопенко В.В., Гарновський А.Д., Козозей В.Н. Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2002.
14. Порай-Кошиз М.А. // Журн. структур. химии. -1980. -**21**, № 3. -P. 147—180.
15. Davydenko Y.M., Fritsky I.O., Pavlenko V.O. et al. // Acta Cryst. -2009. -P. 691—692.
16. Karmakar A., Bania K., Baruah A.M., Baruah B.J. // Inorg. Chem. Com. -2007. -**10**. -P. 959—964.
17. Deka K., Laskar M., Baruah B.J. // Polyhedron. -2006. **25**. -P. 2525—2529.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.09.2010

УДК 546.431'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЩЕНИЕ АТОМОВ У ШАРУВАТИЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ ДІОНА–ЯКОБСОНА $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Визначено та проаналізовано умови ізоморфних заміщень атомів в А- і В-позиціях тришарової структури титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типам $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$) та $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$. Встановлено необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах.

Досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, тому дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) титанатів Діона–Якобсона (DJ) $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які володіють комплексом цінних діелектричних та люмінесцентних властивостей [1—3], має безсумнівне наукове та практичне значення. На підставі одержаних результатів можна буде визначити критерії існування ізоморфнозаміщених фаз DJ на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ і використати їх для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових матеріалів.

ЭКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі проведено дослідження умов ізовалентних заміщень атомів РЗЕ в кубоокта-

едричних позиціях ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типу $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), атомів барію у міжблочних шарах по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та атомів титану в оксигенооктаедричних позиціях по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$), а також умов гетеровалентного заміщення атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$.

На підставі результатів наших досліджень механізмів утворення індивідуальних тришарових титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4] одержання ізоморфнозаміщених полікристалічних зразків на їх основі проводили шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) барію, РЗЕ, титану та інших металів в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (при 1670 К і часі витримки 4 год). Як вихідні використовували водні розчини BaCl_2 ,

Величини меж ізоморфного заміщення атомів в А- і В-позиціях ШПС титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та відповідні значення середніх кристалічних іонних радіусів атомів А-позиції ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$) і співвідношення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ для фаз із ШПС

Елементи		Інтервал значень x	$\overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ або $\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$, нм	$\overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$
Ln	Ln ^I	Заміщення атомів РЗЕ по типу BaLn _{2-x} Ln ^I _x Ti ₃ O ₁₀		
La	Gd	$0 \leq x < (1.5 \div 1.6)$	$(0.1330 \div 0.1333) < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.79 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
	Dy	$0 \leq x < (0.5 \div 0.6)$	$(0.1360 \div 0.1365) < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.83 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
	Er	$0 \leq x < 0.1$	$0.1381 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.85 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
	Lu	$0 \leq x < 0.1$	$0.1380 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.85 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
Nd	Dy	$0 \leq x < (0.5 \div 0.6)$	$(0.1336 \div 0.1339) < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1353$	$1.79 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.82$
	Er	$0 \leq x < 0.1$	$0.1349 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1353$	$1.81 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.82$
	Lu	$0 \leq x < 0.1$	$0.1348 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1353$	$1.81 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.82$
A ^{II}		Заміщення атомів барію по типу Ba _{1-x} A ^{II} _x La ₂ Ti ₃ O ₁₀		
Ca		$0 \leq x < 0.1$	$0.1377 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.85 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
Sr		$0 \leq x < 0.15$	$0.1379 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}} \leq 0.1387$	$1.85 < \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.86$
B ^{VI}		Заміщення атомів титану по типу BaLa ₂ Ti _{3-x} B ^{IV} _x O ₁₀		
Zr		$0 \leq x < 0.1$	$0.0745 \leq \overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 0.0748$	$1.85 \leq \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1.86$
Sn		$0 \leq x < 0.15$	$0.0745 \leq \overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 0.0749$	$1.85 \leq \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1.86$
Гетеровалентне заміщення атомів титану по типу BaLa ₂ Ti _{3-x} Fe _{x/2} Nb _{x/2} O ₁₀				
		$0 \leq x < 0.1$	$0.0745 \leq \overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 0.0746$	$1.85 \leq \overline{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\overline{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1.86$

П р и м і т к и. Крок значень x при синтезі зразків складав 0.1, а в деяких випадках 0.05; ($\div$) — інтервал значень x , в якому за даними РФА знаходиться межа ізоморфного заміщення; використано систему кристалічних іонних радіусів [5].

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч. та метанольний розчин NbCl_5 кваліфікації ос.ч., осаджувачем являвся водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ з $\text{pH} \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання з Ni -фільтром).

Дані рентгенографічного дослідження термооброблених у таких умовах зразків показали можливість часткового ізоморфного заміщення атомів у ШПС титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (таблиця), а дифрактограми одержаних фаз із ШПС добре індексуються у ромбічній сингонії (можливі просторові групи — центросиметрична Stct або нецентросиметричні полярні групи Cmc2_1 і C2cm).

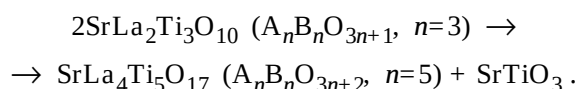
У результаті руйнації ШПС при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ утворюється фаза на основі $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ із структурою типу ПХ (пр. гр. $\text{Fd3m} = \text{O}_h^7$), а також фаза на основі BaTiO_3 зі струк-

турою перовськіту. Зразки ж валового складу $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ становлять еквімолярну суміш двох сполук — пірохлору $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та перовськіту BaTiO_3 .

Аналогічна якісна картина фазових співвідношень спостерігається і при ізовалентному заміщенні атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$), при цьому кінцевими ($x=3$) сполуками зі структурою пірохлору та перовськіту є відповідно $\text{La}_2\text{B}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ та $\text{BaB}^{\text{IV}}\text{O}_3$.

Найбільш цікавими виявилися зміни фазових співвідношень при ізовалентному заміщенні атомів барію в міжблочному шарі ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, $n=3$) по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{\text{II}}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Так, при заміщенні атомів барію на атоми стронцію спочатку ($x=0.15$) утворюється двофазна система, яка складається із фази зі структурою типу перовськіту та фази типу DJ із ШПС на основі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. При більших значеннях x ($x=0.5$) зразки залишаються двофазними, але замість тришаро-

вої фази типу DJ із ШПС на основі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ утворюється п'ятишарова фаза на основі сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, яка належить до іншого сімейства шаруватих перовськітоподібних сполук — $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. Спроби одержання неіснуючої гіпотетичної тришарової сполуки DJ $\text{SrLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($x=1$) виявилися невдалими, оскільки при цьому відбувається процес:



Подібний характер фазових співвідношень спостерігається і при заміщенні атомів барію в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на атоми кальцію.

Найбільш вірогідною причиною переходу ШПС сполук DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) у ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$) при ізовалентному заміщенні міжблочних атомів барію є, очевидно, розмірний фактор та різний ступінь упорядкованості атомів у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. Значна різниця у розмірах катіонів сприяє їх упорядкованому розподілу в структурі, що і має місце в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, в якій іони Ba^{2+} набагато більші за розмірами, ніж іони La^{3+} (для пари $\text{Ba}^{2+}—\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{VII}}/R_{\text{La}} = 20\%$) і впорядковано заселяють позиції лише у міжблочному просторі ШПС.

Незначна різниця у розмірах катіонів (для пари $\text{Sr}^{2+}—\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{XIII}}/R_{\text{La}} = 5\%$, а для пари $\text{Ca}^{2+}—\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{XIII}}/R_{\text{La}} = 1.3\%$) сприяє їх статистичному розподілу, а саме такий характер локалізації катіонів стронцію та кальцію і має місце в ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ca}$) [6]. Тому заміна іонів барію в ШПС сполуки DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) на іони стронцію або кальцію буде сприяти утворенню представників іншого сімейства сполук із ШПС, а саме — $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$). Слід зазначити, що більш логічним видавалося б утворення із тришарового титанату DJ складу $\text{SrLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ шестишарового представника сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ — $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$. Проте, як показано в роботі [7], така сполука не існує, а замість неї завжди утворювалась суміш п'ятишарового $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та перовськіту SrTiO_3 , що підтверджується також і нашими результатами.

Співставлення кількісних значень меж ізоморфного заміщення показало, що серед зазначених вище трьох типів кристалографічних позицій у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ найбільшою ізоморфною ємністю характеризується позиція всередині кубооктаедричних пустот, в якій розташовані атоми

РЗЕ (таблиця). При цьому максимальний ступінь ізовалентного заміщення (x) атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типу $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів Ln і Ln^{I} . Мінімальні величини R_{AVIII} характерні для шаруватих фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із великими Ln^{I} (0.1330—0.1333 нм для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та 0.1336—0.1339 для $\text{BaNd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) і дуже близькі до значення R_{AVIII} для крайнього члену ряду тришарових титанатів DJ — $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (0.1332 нм). Цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних тришарових сполук $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ з $\text{Ln} = \text{Eu}—\text{Lu}$, оскільки для них величини R_{AVIII} менші мінімально можливого значення для фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС. Додатковим підтвердженням цього висновку є невдалі спроби синтезу шаруватої перовськітоподібної сполуки DJ $\text{BaEu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4].

Аналіз встановлених значень меж ізоморфного заміщення атомів у ШПС титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ показав також, що зазначені титанати характеризуються набагато меншою ізоморфною ємністю у порівнянні із титанатами $\text{A}^{\text{II}}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ спорідненого їм сімейства Руддлессена—Поппера, для яких характерно утворення необмежених рядів твердих розчинів, зокрема таких як $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ [8], $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_4$ [9], $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ [10]. Оскільки величина ізоморфної ємності певною мірою характеризує стабільність структури, зазначений факт свідчить, що ШПС титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ значно менш стабільна, ніж ШПС титанатів Руддлессена—Поппера $\text{A}^{\text{II}}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$.

Цілеспрямований синтез нових матеріалів на основі ізоморфнозаміщених титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС неможливий без розуміння факторів, які визначають їх стабільність та без визначення і застосування критеріїв їх існування. У даній роботі вперше встановлені критерії існування титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС з урахуванням одержаних нами даних про умови ізоморфних заміщень та впливу таких факторів, як координаційне число атомів типу А і В ($\text{KЧ}_\text{A} = 8$ і 12 , $\text{KЧ}_\text{B} = 6$), геометричний критерій у вигляді співвідношення кристалічних іонних радіусів атомів А- і В-позицій — $R_{\text{AVIII}}/R_{\text{BVI}}$ і $R_{\text{LVIII}}/R_{\text{BVI}}$ та характер хімічних зв'язків у полідрах кристалічної ґратки $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Вплив останнього фактора враховувався за допомогою відносної іонності зв'язку (I_{AO}), яка дорівнює відношенню середнього значення сту-

пеня іонності зв'язку А–О (i_{AO}) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон–оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = i_{AO} / (i_{AO} + i_{BO})$ і характеризує частку іонності зв'язку А–О у системі всіх зв'язків кристалу. Ступені іонності зв'язків i_{AO} та i_{BO} визначали зі співвідношення:

$$i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^K),$$

де $\Delta X_{A(B)}^K = X_O^K - X_{A(B)}^K$ — різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А, або, відповідно, В, по шкалі кристалічних електронегативностей [11].

З урахуванням одержаних у даній роботі даних про умови ізоморфного заміщення величини геометричного критерію і відносної іонності зв'язку I_{AO} для всіх відомих на даний час сполук та фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ з ШПС знаходяться в межах:

$$1.79 < \bar{R}_{A_{VIII}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 1.86;$$

$$1.85 < \bar{R}_{Ln_{XII}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 2.01;$$

$$0.581 < I_{A-O} \leq 0.585.$$

Визначені критерії значно спрощують задачу направлено синтезу нових ізоморфнозаміщених фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ із ШПС, однак слід відзначити, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки існують фази, які їм задовольняють, але не мають ШПС. Це обумовлено, очевидно, тим, що на можливість утворення та існування сполук та фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ із ШПС впливають не тільки розміри й величини електронегативностей атомів типу А і В, але й ряд інших факторів, зокрема особливості будови їх ШПС.

Таким чином, одержані результати дозволили вперше визначити умови різнотипних ізоморфних заміщень атомів у А- і В-позиціях тришарової структури титанатів DJ $BaLn_2Ti_3O_{10}$ та встановити необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на їх основі, які можуть бути використані для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на основі $BaLn_2Ti_3O_{10}$.

РЕЗЮМЕ. Определены и проанализированы условия изоморфных замещений атомов в А- и В-позициях трехслойной структуры титанатов $BaLn_2Ti_3O_{10}$ по типам $BaLn_{2-x}Ln^I_xTi_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$; $Ln^I = Gd, Dy, Er, Lu$), $Ba_{1-x}A^{II}_xLa_2Ti_3O_{10}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $BaLa_2Ti_{3-x}B^{IV}_xO_{10}$ ($B^{IV} = Zr, Sn$) и $BaLa_2Ti_{3-x}Fe_{x/2}Nb_{x/2}O_{10}$. Установлены необходимые критерии реализации изоморфнозамещенных слоистых фаз на основе титанатов $BaLn_2Ti_3O_{10}$, учитывающие геометрический фактор, а также характер химических связей в кристаллах.

SUMMARY. The conditions of isomorphic substitution of atoms in А- and В-positions in three-layer structure titanates $BaLn_2Ti_3O_{10}$ on types $BaLn_{2-x}Ln^I_xTi_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$; $Ln^I = Gd, Dy, Er, Lu$), $Ba_{1-x}A^{II}_xLa_2Ti_3O_{10}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $BaLa_2Ti_{3-x}B^{IV}_xO_{10}$ ($B^{IV} = Zr, Sn$) and $BaLa_2Ti_{3-x}Fe_{x/2}Nb_{x/2}O_{10}$ were determined and analyzed. Necessary criteria of realization of isomorphically substituted layered phases on a base of titanates $BaLn_2Ti_3O_{10}$, taking into account the geometrical factor, and also character of chemical connections in crystals were established.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. // Progress in Solid State Chemistry. -2008. -**36**, № 4. -Р. 253—387.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chemistry of Materials. -2002. -**14**, № 4. -Р. 1455—1471.
3. Titov Y., Bojko V., Krayevska Ya. et al. // Abstr.Int. Conf. "Functional Materials". -Partenit, 2007. -Р. 372.
4. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Kraevskaya Ya.A. et al. // Theoret. and Experiment. Chem. -2007. -**43**, № 6. -Р. 380—384.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -Р. 751—767.
6. Тітов Ю.О., Белявіна Н.М., Марків В.Я та ін // Доп. НАН України. -2004. -№ 10. -С. 147—152.
7. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 9. -С. 2201—2205.
8. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 17—22.
9. Hungria T., Castro A. // J. Alloys and Compounds. -2007. -**436**. -Р. 266—271.
10. Hawkins K., White T.J. // Philosoph. Transactions: Phys. Sci. and Eng. -1991. -**336**. -Р. 541—569.
11. Бацанов С.С. Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.

УДК 546.43' 723 – 36: 544.23.022.246

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Л.Л. Чмель, А.В. Рак

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

Исследовано влияние модифицирующих добавок на структуру и магнитные свойства ГФБ М-типа. Установлена концентрационная область существования твердых растворов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

ВВЕДЕНИЕ. Гексаферрит бария со структурой магнетоплюмбита (ГФБ М-типа) обладает уникальными магнитными свойствами, а именно высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы, относительно высокими значениями магнитного момента, а также отличной химической стабильностью и коррозионной устойчивостью [1—6]. В связи с этим он является перспективным для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения [7], для систем высокоплотной записи и хранения информации [8], различных современных СВЧ-устройств [9].

Часто для различных технических применений ГФБ М-типа требуется регулировать магнитные характеристики, а для некоторых областей, например, для магнитной записи, необходимо значительное снижение коэрцитивной силы (H_c) и повышение при этом магнитного момента (M_s). Именно в связи с этим особое внимание уделяется модифицированию гексаферритов бария, которое позволяет управлять их электрофизическими свойствами [10—12].

Структура ГФБ М-типа состоит из кубического блока S , имеющего структуру шпинели, и гексагонального блока R , содержащего ионы бария Ba^{2+} (рис. 1). Гексагональная элементарная ячейка такой структуры состоит из десяти слоев ионов кислорода O^{2-} . В ней ионы железа Fe^{3+} занимают пять различных кристаллографических позиций: тетраэдрическую ($4f_1$), октаэдрические ($12k$, $2a$, $4f_2$) и позицию, образованную пятью ионами кислорода с центрами при вершинах тригональной бипирамиды ($2b$) [13]. В магнитно упорядоченном состоянии спины молекулы ГФБ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) в позициях $12k$, $2a$, $2b$ направлены параллельно оси легкого намагничивания, в то время как в позициях $4f_1$ и $4f_2$ — антипараллельно [14]. Результирующий магнитный момент определяется разницей между суммой магнитных моментов

ионов в позициях $12k$, $2a$, $2b$ и в позициях $4f_1$, $4f_2$ [15], в соответствии с уравнением: $M_s = M_s(12k + 2a + 2b) - M_s(4f_1 + 4f_2)$.

В работе [16] было показано, что в ГФБ 50 % ионов Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции $12k$, а остальные распределяются между оставшимися позициями статистически с существенным предпочтением тетраэдрической координации $4f_1$. Таким образом, можно предполагать, что одновременное суммарное повышение магнитного момента и снижение величины коэрцитивной силы можно осуществить путем размещения в позициях $4f_1$ немагнитного иона, склонного к тетраэдрической координации. В качестве такого немагнитного иона рассматривали ион кремния Si^{4+} . Для сохранения условия электронейтральности замещение ионов железа ионами кремния проводили по схеме: $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Si}^{4+}$. Поэтому цель данной рабо-

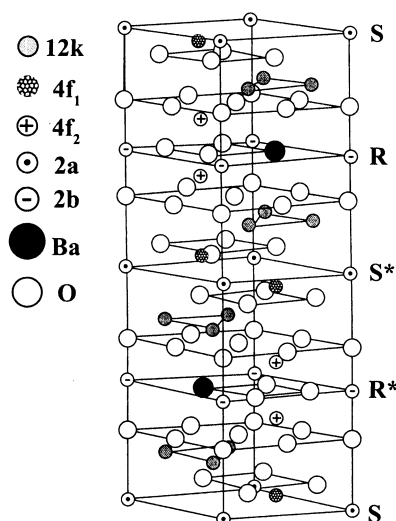


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаферрита бария М-типа: S — шпинельный; R — гексагональный блок; S^* , R^* — блоки, полученные путем поворота S и R на 180° .

ты — исследование свойств гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов использовали растворы нитратов железа (III), бария (II) и кобальта (II), а также 100 %-й раствор тетраэтоксилана марки ч.д.а. Осадки получали методом последовательного осаждения из водных растворов солей. На предварительно осажденные гидроксиды железа (III) и кремния (IV) осаждали карбонаты бария (II) и кобальта (II). Для выбора оптимального pH осаждения гидроксида железа (III) FeOOH сперва исследовали базовую систему $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Гидроксиды железа осаждали водным раствором NH_4OH при pH 3.5, 4.3, 6 и 9, а гидроксиды кремния — при контролируемом pH 4.3, после чего осадки тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов аммония. Карбонаты бария и кобальта осаждали раствором Na_2CO_3 при pH 9. Контроль pH проводили с помощью ионметра И-160МИ с точностью ± 0.05 , а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 ч. Затем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- , а после этого прокаливали в камерной печи в интервале температур 900—1100 К с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Исследовали образцы составов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0, 0.005, 0.007, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$).

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [17]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры образцов были рассчитаны на основании результатов РФА.

Химический анализ на содержание ионов натрия был проведен методом пламенной фотометрии. Микрофотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К фирмы Selmi. Магнитные свойства порошков определяли на баллистическом магнетометре при комнатной температуре в диапазоне полей $H = 0$ —10 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Осадки, полученные при осаждении гидроксида железа (pH 3.5, 4.3, 6 и 9), исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния [18]. Было показано, что при pH осаждения гидроксида железа

(FeOOH) 3.5, 6 и 9 образуются двухуровневые фрактальные структуры типа $M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M$ соответственно, а при pH 4.3 — трехуровневая фрактальная структура типа $M \rightarrow M \rightarrow S$. Такая структура характеризуется слабыми связями между частицами и является благоприятной для твердофазного синтеза при температурах, для которых усиливается роль диффузионных процессов. Это связано с тем, что малое сцепление между частицами способствует взаимному скольжению частиц относительно друг друга, что делает возможным механизм прямого перемещения частиц как в пределах одного фрактала, так и между фракталами [19].

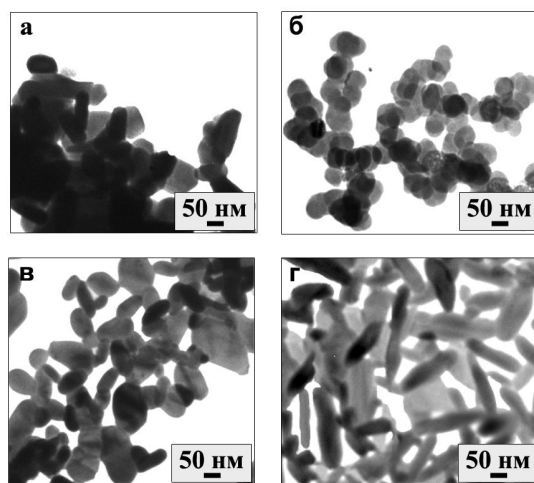


Рис. 2. Микрофотографии прокаленных при 1000 °С образцов, полученных при различных pH осаждения железа (III): 3.5, 4.3, 6 и 9 (а–г) соответственно.

Результаты электронной микроскопии данных образцов, прокаленных при 1000 °С, представлены на рис. 2. Как видим, при pH осаждения FeOOH , равном 4.3, наблюдается образование наименее агломерированных монодисперсных наночастиц (60—65 нм). Поэтому, исходя из изложенного выше, именно эти условия были выбраны для синтеза модифицированных гексаферритов бария, где на первом этапе синтеза гидроксиды железа и кремния осаждались при pH 4.3.

Результаты рентгенофазового анализа образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0$ —0.5), прокаленных при температурах 900—1100 °С, приведены в табл. 1. При температуре прокаливания 1100 °С (рис.3) в области $x = 0$ —0.3 образцы являются однофазными и характеризуются гексагональной структурой типа магнетоплюмбита (пр. гр. $P6_3/mmc$) М-типа. При увеличении x до 0.5 на-

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$, прокаленных при различных температурах

x	900 °C	1000 °C	1100 °C
0.005	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.007	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.01	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.03	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.05	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.1	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.3	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, следы	ГФБ	ГФБ
0.5	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, следы	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$	ГФБ, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$

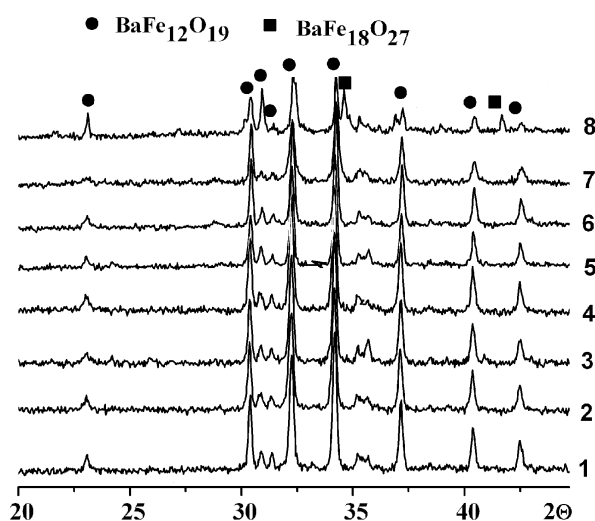


Рис. 3. Дифрактограммы прокаленных при 1100 °C прекурсоров системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ $x = 0.005$ (1), 0.007 (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.05 (5), 0.1 (6), 0.3 (7), 0.5 (8).

людается появление дополнительной фазы $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$. На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании в системе $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ твердых растворов.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости магнитных характеристик образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0.1$ и 0.3). Как видно, при увеличении значения x от 0 до 0.3, коэрцитивная сила понижается, а магнитный момент увеличивается. Так, для образцов при $x = 0$ магнитные характеристики (M_s и H_c) составляют 43.7 Ам²/кг и 5.3 кЭ, а при $x = 0.1$ и 0.3 — 49.5

Т а б л и ц а 2

Результаты магнитных измерений образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

x	M_s , Ам ² /кг	H_c , кЭ
0	43.7	5.3
0.1	49.5	1.3
0.3	60.1	1.2

Ам²/кг, 1.3 кЭ и 60.1 Ам²/кг, 1.2 кЭ соответственно.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика магнитных свойств чистого гексаферрита бария ($x = 0$) и модифицированных материалов на его основе ($x = 0.1$ и 0.3).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что замещение ионов железа Fe^{3+} на немагнитные ионы кремния Si^{4+} происходит в тетраэдрической подрешетке $4f_1$. Это способствует повышению результирующего магнитного момента и понижению при этом коэрцитивной силы.

Таким образом, в данной работе исследовано влияние модифицирующих добавок ($\text{Co}^{2+} + \text{Si}^{4+}$) на структуру и магнитные свойства ГФБ М-типа. Установлена концентрационная область существования твердых растворов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0—0.3$). Показана возможность регулирования магнитных свойств ГФБ М-типа путем его модифицирования. При гетеровалентном

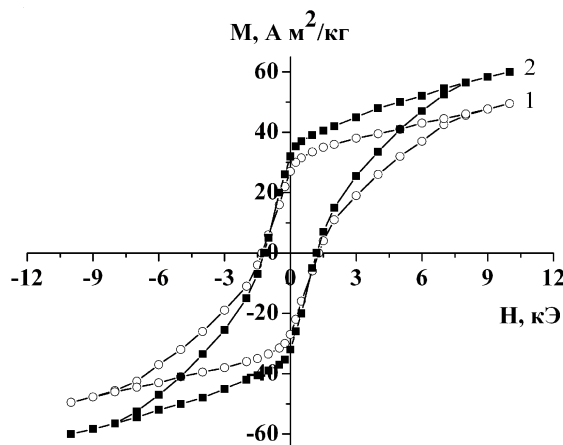


Рис. 4. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ при $x = 0.1$ (1) и 0.3 (2), прокаленных при 1100 °C.

замещении в подрешетке Fe^{3+} удалось увеличить магнитный момент и снизить коэрцитивную силу.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок на структуру та магнітні властивості ГФБ М-типу. Встановлено концентраційну область існування твердих розчинів системи $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

SUMMARY. The effect of modifying additives on the structure and magnetic properties of BHF M-type has been analysed. The concentration range of existence of solid solutions $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ has been established.

1. Capraro S., Chatelon J.P., Berre M.L. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2004. -P. 272—276.
2. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -1993. -**80**. -P. 69.
3. Ding J., Xiu X.Y., Wang J., Shi Y. // Materials. Lett. -2000. -P. 44.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chemistry. -2005. -**404**, № 5. -P. 638—641.
6. Zeng Y., Zhao Y. // J. Colloid and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков

- Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 6. -С. 540—574.
8. Lei.Fu, Xiagang Liu, Yi Zhang et al. // Nano lett. -2003. -**3**, № 6. -P. 757—760.
 9. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
 10. Yuping Wang, Liangchao Li // Materials Lett. -2008. -**62**. -P. 2060—2062.
 11. Puneet Sharma, Rocha R.A. // J. Magn. Magn. Materials. -2007. -**316**. -P. 29—33.
 12. Sugimoto S., Haga K., Kadotani T., Inomata K. // Ibid. -2005. -**1188**. -P. 290—291.
 13. Kim C.S., Lee S.W., An S.Y. // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
 14. Liu X.S., Hernández-Gymez Po., Huang K. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2006. -**305**. -P. 524—528.
 15. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 16. Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 26477—26481.
 17. Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
 18. Соловьева Е.Д., Пащикова Е.В., Гомза Ю.П. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 30—35.
 19. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А.. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Академперіодика, 2004. -Ч. II.

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

Поступила 03.12.2010

УДК 544.16

А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Получены наночастицы оксида церия размером 6—10 нм на многослойных углеродных нанотрубках (УНТ) по химической реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH . Наноконпози́ты УНТ/ CeO_2 охарактеризованы с помощью методов трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронографии и КР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование материалов приводит к изменению их физических и химических свойств и, как следствие, к созданию новых материалов [1, 2]. Оксиды церия обладают каталитическими свойствами в реакции окисления CO в CO_2 , используемой для обезвреживания выхлопных газов и в других технологических процессах

очистки газов от монооксида углерода. Они эффективны и в реакции окисления NO [3, 4]. Успешный пример каталитического действия оксида церия для производства H_2 , CO из горючих ископаемых описан в работе [5]. Оксид церия внедряют в топливные элементы [6]. В работе [7] синтезировали адсорбенты на основе оксида церия для

© А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка, 2011

замещении в подрешетке Fe^{3+} удалось увеличить магнитный момент и снизить коэрцитивную силу.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок на структуру та магнітні властивості ГФБ М-типу. Встановлено концентраційну область існування твердих розчинів системи $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

SUMMARY. The effect of modifying additives on the structure and magnetic properties of BHF M-type has been analysed. The concentration range of existence of solid solutions $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ has been established.

1. Capraro S., Chatelon J.P., Berre M.L. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2004. -P. 272—276.
2. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -1993. -**80**. -P. 69.
3. Ding J., Xiu X.Y., Wang J., Shi Y. // Materials. Lett. -2000. -P. 44.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chemistry. -2005. -**404**, № 5. -P. 638—641.
6. Zeng Y., Zhao Y. // J. Colloid and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков

- Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 6. -С. 540—574.
8. Lei.Fu, Xiagang Liu, Yi Zhang et al. // Nano lett. -2003. -**3**, № 6. -P. 757—760.
 9. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
 10. Yuping Wang, Liangchao Li // Materials Lett. -2008. -**62**. -P. 2060—2062.
 11. Puneet Sharma, Rocha R.A. // J. Magn. Magn. Materials. -2007. -**316**. -P. 29—33.
 12. Sugimoto S., Haga K., Kadotani T., Inomata K. // Ibid. -2005. -**1188**. -P. 290—291.
 13. Kim C.S., Lee S.W., An S.Y. // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
 14. Liu X.S., Hernández-Gymez Po., Huang K. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2006. -**305**. -P. 524—528.
 15. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 16. Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 26477—26481.
 17. Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
 18. Соловьева Е.Д., Пащикова Е.В., Гомза Ю.П. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 30—35.
 19. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А.. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Академперіодика, 2004. -Ч. II.

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

Поступила 03.12.2010

УДК 544.16

А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Получены наночастицы оксида церия размером 6—10 нм на многослойных углеродных нанотрубках (УНТ) по химической реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH . Наноконпозиты УНТ/ CeO_2 охарактеризованы с помощью методов трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронографии и КР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование материалов приводит к изменению их физических и химических свойств и, как следствие, к созданию новых материалов [1, 2]. Оксиды церия обладают каталитическими свойствами в реакции окисления СО в CO_2 , используемой для обезвреживания выхлопных газов и в других технологических процессах

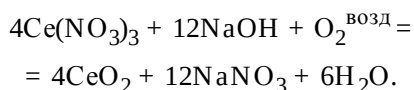
очистки газов от монооксида углерода. Они эффективны и в реакции окисления NO [3, 4]. Успешный пример каталитического действия оксида церия для производства H_2 , СО из горючих ископаемых описан в работе [5]. Оксид церия внедряют в топливные элементы [6]. В работе [7] синтезировали адсорбенты на основе оксида церия для

© А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка, 2011

очистки воды от токсичного Cr(VI) с адсорбционной емкостью $30.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Предложен новый метод лечения лучевой болезни, основанный на дезактивации наноразмерным CeO_2 образующихся в организме свободных радикалов [8]. Ведутся исследования сенсорных свойств оксида церия относительно молекулярного кислорода [9]. Оксид церия является хорошим полировочным материалом, имеющим коммерческий эффект [10], его часто используют как наполнитель полимеров, в керамических материалах для улучшения их функциональных свойств [11, 12]. Синтез композиционных материалов, оптических фильтров, содержащих оксид церия для защиты от ультрафиолетового излучения, был осуществлен в работе [13], он широко используется в эмиссионных приборах [14]. Дисперсионные порошки CeO_2 синтезируют плазменным, механохимическим, гомогенным осаждением или соосаждением, электрохимическим, гидро-термальным и сольвотермальным методами. Интенсивно развивается направление безвредных для окружающей среды и экономически эффективных методов синтеза наноструктур оксида церия из водной среды. Многогранники, проволоки, кубы, сферы, пластины, полые структуры, нанотрубчатые структуры из CO_2 выборочно получены при разных условиях синтеза [15]. Часто синтез наночастиц CO_2 проводят в спиртово-водной среде. Мы выбрали метод синтеза в водной среде для легкости его масштабирования.

Цель нашей работы — синтез и описание наноконпозиционных материалов УНТ/ CeO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Сертифицированные каталитические многослойные углеродные нанотрубки (Nanothinx S.A.) с диаметрами 12—31 нм, количеством слоев 15—35 и чистотой 97 % (приблизительно 2 % составляет железосодержащий катализатор и меньше 1 % — пиролитический углерод) были использованы для дальнейшего модифицирования по реакции:



К 6.25 г УНТ в 15 мл дистиллированной воды прибавляли 4 мл 0.5 М или 16.3 мл 1 М раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

При перемешивании к полученному раствору приливали 6 мл 1 М или 24.5 мл 2 М раствора NaOH до достижения значений pH 8—9. Образовавшийся композит отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах нитрат-ионов и высушивали при 383 К. В результате получены образцы УНТ/ CeO_2 (5.2 % мас.) и УНТ/ CeO_2 (31 % мас.) соответственно.

Углеродные нанотрубки исследовали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа, кристаллическая структура образцов изучена методом электронографии (ТЭМ, прибор JEM-100СХП). Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили на двойном монохроматоре, для возбуждения спектров КРС использовали излучение твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм. Сигналы регистрировали охлаждаемым фотоэлектронным умножителем в режиме счета фотонов. Предполагаемая точность в определении положений спектральных пиков составляла 1 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Фотографии электронных изображений УНТ (рис. 1, а) подтверждают морфологические и структурные особенности УНТ, приведенные в их сертификате. Видно, что нанотрубки образуют клубки благодаря

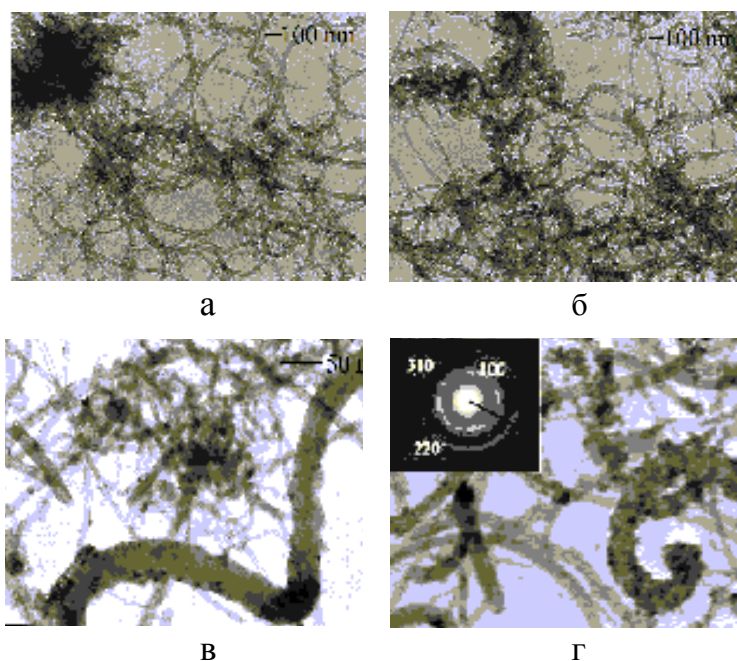


Рис. 1. Фотографии электронных изображений на просвет УНТ (а,б), модифицированных оксидом церия 31 % мас. УНТ и электронограмма декорирующей УНТ частицы (в,г).

взаимному скручиванию. Электронные изображения модифицированных оксидом церия УНТ свидетельствуют о наличии декорирующих нанотрубки частиц (рис. 1, б). Электронограмма наночастицы на поверхности УНТ содержит ряд рефлексов рассеяния, характерных для кубической кристаллической структуры оксида церия. Размытость сигналов указывает на слабую кристаллизацию и влияние размерных эффектов, а размер частиц согласно ТЭМ колеблется в диапазоне 6—10 нм.

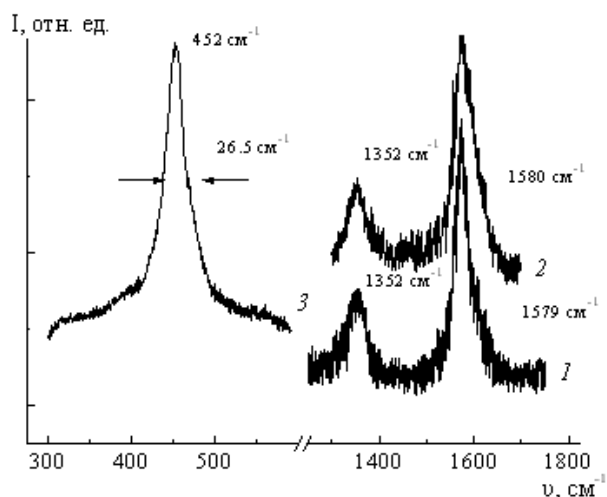


Рис. 2. Спектры КРС УНТ (1) и модифицированных оксидом церия 31 % мас. УНТ в “углеродной” области (2) и в области “оксида церия” (3).

Спектр комбинационного рассеяния исходных УНТ (рис. 2, кривая 1) состоит из двух пиков — *D* при 1352 и *G* при 1579 см^{-1} с отношением интенсивностей пиков $I_D/I_G=0.38$. Пик *G* является тангенциальной модой E_{2g} валентных колебаний sp^2 -гибридизированных связей углерода, а пик *D* обусловлен полносимметричным колебанием A_{1g} ароматических sp^2 -гибридизированных колец углерода. В спектре модифицированных УНТ (рис. 2, кривая 2) наблюдаются *D*-полоса при 1352 и *G*-полоса при 1580 см^{-1} с $I_D/I_G=0.26$. Спектры КРС углеродных нанотрубок, синтезированных нами матричным методом, имеют две интенсивные полосы с максимумами при 1590 и 1302 см^{-1} [16], спектральные линии КРС для неупорядоченного графита наблюдаются при 1570—1585 и 1350—1300 см^{-1} [17]. Обнаруженное увеличение полуширины *G*-пика с 37 до 46 см^{-1} можно объяснить искажением углов связи атомов углерода в шести изгибах ароматического кольца. На наш взгляд, это объясняется влиянием синтетической процедуры и вза-

имодействия оксида церия с углеродной поверхностью нанотрубки.

В области “оксида церия” обнаружен сигнал КРС УНТ, модифицированных 31 % мас CeO_2 . Не удалось обнаружить сигнал оксида церия с массовым содержанием 5.2 % на УНТ из-за его низкой концентрации и высокой дисперсности. В спектрах комбинационного рассеяния обнаружен интенсивный пик при 452 см^{-1} с шириной на половине высоты (ШПВ) 26.5 см^{-1} (рис. 2, кривая 3). Пик соответствует F_{2g} -моду для флюоритовой структуры CeO_2 и согласуется с данными метода электронографии, описанными выше. Пик комбинационного рассеяния монокристалла CeO_2 намного более узкий, с ШПВ=13.5 см^{-1} , и сдвинут в высокочастотную область с максимумом при 466 см^{-1} . Существенный сдвиг на 14 см^{-1} и уширение на 13 см^{-1} характерны для наночастиц кристаллов [18, 19]. Мы использовали корреляцию ШПВ=10+124.7/*d* между ШПВ и размером кристаллов *d*. Размеры частиц CeO_2 , полученные из ТЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния (*d*=7.6 нм), хорошо коррелируют. Одной из причин уширения F_{2g} -моды является “беспорядок” в кислородной решетке CeO_2 , который вызван нестехиометрией оксида (концентрация дефектов по данным спектроскопии КР составляет приблизительно $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). В работе [20] при синтезе CeO_2 из CeCl_3 на окисленных углеродных нанотрубках при 283 К с последующим нагревом до 723 К получены частицы размером приблизительно 6 нм, без стадии нагрева средний размер частиц увеличивается до 10—15 нм при осаждении гидроксида церия в более щелочном растворе или при 293 К. Подобной методикой синтезировали наночастицы CeO_2 размером 3—8 нм, нанесенные на двухслойные нанотрубки [21]. В водно-спиртовом растворе ($V_{\text{EtOH}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) при интенсивной ультразвуковой обработке синтезировали CeO_2 со средним размером зерна 4 нм [22].

Размеры 6—10 нм синтезированных нами частиц оксида церия сопоставимы с литературными данными [20—22]. Следует отметить, что предложенная методика бестемплатного синтеза уменьшает стоимость получения наноразмерного CeO_2 . При условии использования специальных темплатирующих добавок, ультразвуковой обработки и других дорогих подходов [15] возможно уменьшение размеров частиц в два раза.

Авторы [17] высказали предположение, что атомы хемосорбированного кислорода углерод-

ных нанотрубок являются первичными центрами формирования наночастиц оксида. Очевидно, что однородность, с которой декорируются УНТ [18, 19], входит в противоречие с природой их поверхности. При окислении углерода нанотрубок реакция протекает в первую очередь с участием дефектов графеновой плоскости (концы нанотрубок и нецельные участки графена), что вело бы к избирательности центров адсорбции CeO_2 . На наш взгляд, одной из причин образования наноразмерного оксида церия является темплатирующее действие УНТ подложки. Нанотрубки имеют наноразмерную, замкнутую, с высокой степенью искривления поверхность, благоприятно влияющую на формирование небольших частиц оксидов.

ВЫВОДЫ. Наночастицы оксида церия размером 6—10 нм получали на поверхности углеродных нанотрубок по реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH . Синтез проводили в водном растворе при комнатной температуре, которая уменьшает стоимость процедуры подготовки наночастиц оксида церия. Электронография и спектроскопия комбинационного рассеяния выявили кубическую структуру CeO_2 .

РЕЗЮМЕ. Синтезовано наночастицы оксиду церія (IV) розміром 6—10 нм на багатопарових вуглецевих нанотрубках (ВНТ) за хімічною реакцією між $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ і NaOH . Обговорено вплив умов синтезу на розмір часток. Зразки модифікованих ВНТ/ CeO_2 охарактеризовано за допомогою методів трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), електронографії і КР-спектроскопії. За допомогою електронографії і КР-спектроскопії виявлено кубічну структуру CeO_2 .

SUMMARY. By chemical reaction of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and NaOH supported on carbon nanotubes about 6—10 nm were synthesized. The processing parameters effecting of ceria particles size were discussed. The nanocompositions of CNTs/ CeO_2 were characterized by TEM, SAED and Raman spectroscopy. SAED and Raman spectroscopy revealed cubic structure of CeO_2 .

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев
Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева, Киев

1. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. и др. // Не-
органические материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1455—1458.
2. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. и др. // Журн. физ. химии. -2004. -**78**, № 1. -С. 133—138.
3. Marban G., Lopez I., Valdes-Solbs T. // Appl. Catal. A: General. -2009. -**361**. -P. 160—169.
4. Roy S., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Energy. -2009. -**86**. -P. 2283—2297.
5. Hirata Y., Terasawa Y., Matsunaga N. et al. // Ceram. Int. -2009. -**35**. -P. 2023—2028.
6. Steele B.C.H. // Nature. -1999. -**400**. -P. 619—621.
7. Di Z., Ding J., Peng X. et al. // Chemosphere. -2006. -**62**. -P. 861—865.
8. Colon J., Herrera L., Smith J. et al. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. -2009. -**5**. -P. 225—231.
9. Ghom S.A., Zamani C., Nazarpour S. et al. // Sensors and Actuators. -2009. -**B 140**. -P. 216—221.
10. Wang L., Zhang K., Song Zh. et al. // Appl. Surface Science. -2007. -**253**. -P. 4951—4954.
11. Armini S., De Messemaker J., Whelan C.M. et al. // J. Electrochem. Soc. -2008. -**155**, № 9. -P. H653—H660.
12. Park H.J., Kwak C., Lee K.H. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2009. -**29**. -P. 2429—2437.
13. Li R., Yabe Sh., Yamashita M. et al. // Solid State Ionics. -2002. -**151**. -P. 235—241.
14. Babu S., Schulte A., Seal S. // Appl. Phys. Lett. -2008. -**92**. -P. 123112.
15. Yuan Q., Duan H., Li L. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2009. -**335**. -P. 151—167.
16. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я. и др. // Химия, физика и технология поверхности. -2006. -№ 11—12. -С. 326—339.
17. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. // Phys. Rev. -1993. -**B 48**. -P. 178.
18. Kosacki I., Suzuki T., Anderson H.U. et al. // Solid State Ionics. -2002. -**149**. -P. 99—105.
19. Li Y., Ding J., Chen J. et al. // Materials res. bull. -2002. -**37**. -P. 313—318.
20. Wei J., Ding J., Zhang X. et al. // Materials Lett. -2005. -**59**. -P. 322—325.
21. Zhang D., Shi L., Fu H. et al. // Carbon. -2006. -**44**. -P. 2849—2867.
22. Nafradi B., Nemes N.M., Feher T.L. et al. // Phys. stat. sol. -2006. -**243 b**, № 13. -P. 3106—3110.

Поступила 15.07.2010

О.В. Волювач, О.О. Стрельцова

АДСОРБЦІЯ ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ТВІНИ (ТВІН-40, ТВІН-60)

Проаналізовано в рамках теорії регулярних розчинів міжчастинкову взаємодію хлориду додецилпіридинію (ХДДП) і Твіну (Твін-40, Твін-60) на межі розділу фаз розчин—повітря. Визначено склад і встановлено механізм утворення змішаних адсорбційних шарів. Проведено порівняльну характеристику адсорбційних властивостей ХДДП у присутності Твіну-40 і Твіну-60 у залежності від мольного співвідношення компонентів, довжини вуглеводневого радикалу нейоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР). Розраховано значення максимальної адсорбції, поверхневої активності, площі, що займає ПАР, і величини вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі розділу фаз бінарний розчин ПАР—повітря.

Ефективність дії сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) значною мірою визначається колоїдно-хімічними властивостями їх водних розчинів [1, 2]. Тому на сьогоднішній день актуальними є дослідження, направлені на вивчення процесів адсорбції ПАР на різних межах розділу фаз, з'ясування особливостей поведінки катіонних ПАР у присутності деяких нейоногенних ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря. Все це дозволить розширити область їх застосування в багатьох технологічних процесах.

Мета роботи — провести кількісний аналіз міжчастинкової взаємодії хлориду додецилпіридинію з Твіном-40 і Твіном-60 на межі розділу фаз розчин—повітря і дослідити адсорбційні властивості ПАР (максимальну адсорбцію, поверхневу активність, площу, що займає ПАР, і величину вільної енергії Гіббса адсорбції) в залежності від їх мольного співвідношення у бінарному розчині та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твіну.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. В якості об'єктів дослідження були вико-

ристані індивідуальні катіонна (хлорид додецилпіридинію — ХДДП) та нейоногенні (Твін-40, Твін-60 — Tw-40, Tw-60) ПАР, представлені в табл. 1, та бінарні розчини ХДДП з Tw-40 і Tw-60 різного складу. Їх вибір був обумовлений доступністю, доброю розчинністю у воді (використання Tw у харчовій та парфумерній промисловостях) [3, 4].

Бінарні розчини ХДДП з Tw-40 і Tw-60 певного складу одержували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР, приготовлених із препаратів фірми Acros Organic марки ч.д.а. без додаткової очистки на бідистильованій воді з наступним розбавленням. Величину мольної частки (n) нейоногенної ПАР у змішаних розчинах з ХДДП змінювали від 0.3 до 0.7.

Поверхневий натяг (σ) розчинів ПАР вимірювали методом Вільгельмі (метод пластинки, що втягується) при кімнатній температурі. Попередні кінетичні дослідження показали, що рівноважні значення поверхневого натягу бінарних сумішей ХДДП—Tw встановлюються протягом 2.5 год [5].

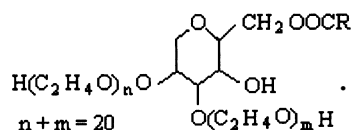
Аналіз адсорбції ХДДП у присутності Твінів

Т а б л и ц я 1

Використані поверхнево-активні речовини

ПАР	Формула	Молярна маса, г/моль	ККМ·10 ⁵ , моль/л
ХДДП (хлорид додецилпіридинію)	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Cl$	283.5	12.0
Твін-40 (оксигетильований монопальмітат сорбітану)	$R = C_{15}H_{31}$	1275.6	6.0
Твін-60 (оксигетильований моностеарат сорбітану)	$R = C_{17}H_{35}$	1303.6	4.0

П р и м і т к а. Загальна формула Твінів:



здійснювали в рамках теорії регулярних розчинів на основі псевдофазної моделі, використовуючи підхід Розена, розповсюдженого уявлення Рубіна про процес змішаного міцелоутворення на процес адсорбції ПАР на межі розділу фаз бінарний розчин ПАР—повітря [6].

Експериментально встановили (табл. 2), що значення молярної концентрації бінарних розчинів ХДДП з Tw-40 і Tw-60 ($C_{1,2}^\sigma$) різного складу, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу (σ), є нижчими за значення молярної концентрації ПАР, ніж розраховані за рівнян-

Т а б л и ц я 2

Значення мольної частки (x^σ) Твіну і параметра міжмолекулярної взаємодії компонентів (β^σ) у змішаних адсорбційних шарах при вибраних значеннях поверхневого натягу (σ) і фіксованій мольній частці (n) Твіну в бінарному розчині з ХДДП

n (Tw)	(R ₁₂) ХДДП – Tw-40 (R ₁₅)				(R ₁₂) ХДДП – Tw-60 (R ₁₇)			
	x ^σ	-β ^σ	-lnC ^σ _{1,2} [моль/л]		x ^σ	-β ^σ	-lnC ^σ _{1,2} [моль/л]	
			розрах.	експер.			розрах.	експер.
σ = 48 мДж/м ²								
0.0			7.3	7.3			7.3	7.3
0.3	—	—	10.8	12.0	0.61	8.09	9.3	10.9
0.5	0.67	11.93	11.3	13.0	0.62	9.84	9.8	11.6
0.7	0.72	10.97	11.7	12.9	0.62	13.30	10.1	12.4
1.0			12.0	12.0			10.4	10.4
σ = 49 мДж/м ²								
0.0			7.7	7.7			7.7	7.7
0.3	—	—	11.1	12.2	0.61	8.02	9.6	11.2
0.5	0.67	10.99	11.6	13.2	0.62	9.09	10.1	11.8
0.7	0.72	10.33	12.0	13.1	0.62	13.28	10.4	12.7
1.0			12.3	12.3			10.7	10.7
σ = 50 мДж/м ²								
0.0			8.0	8.0			8.0	8.0
0.3	—	—	11.4	12.4	0.60	7.94	9.8	11.5
0.5	0.67	11.45	11.9	13.5	0.62	9.09	10.3	12.0
0.7	0.72	10.93	12.2	13.4	0.62	14.03	10.6	13.0
1.0			12.6	12.6			10.9	10.9
σ = 51 мДж/м ²								
0.0			8.4	8.4			8.4	8.4
0.3	—	—	11.6	12.7	0.61	7.90	10.1	11.7
0.5	0.67	10.99	12.1	13.7	0.63	9.22	10.6	12.2
0.7	0.72	10.34	12.5	13.6	0.62	14.71	10.9	13.4
1.0			12.8	12.8			11.2	11.2

ням Ланге (враховує ідеальне змішування компонентів) [6]:

$$\frac{1}{C_{1,2}^\sigma} = \frac{n}{C_1^\sigma} + \frac{(1-n)}{C_2^\sigma}, \quad (1)$$

де n — мольна частка Tw у змішаному розчині; C_1^σ і C_2^σ — молярні концентрації індивідуальних Tw і ХДДП відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу. Це свідчить про утворення на межі розділу фаз розчин—повітря змішаних адсорбційних шарів.

Молярні концентрації індивідуальних (C_1^σ , C_2^σ) і бінарних ($C_{1,2}^\sigma$) розчинів ПАР визначали при фіксованому значенні поверхневого натягу ($\sigma = \text{const}$, $\sigma = 48, 49, 50, 51 \text{ мДж/м}^2$).

Розрахунок складу змішаних адсорбційних шарів (x^σ) і параметра міжмолекулярної взаємодії (β^σ) ПАР здійснювали за формулами [7]:

$$\frac{(x^\sigma)^2 \ln(nC_{1,2}^\sigma/x^\sigma C_1^\sigma)}{(1-x^\sigma)^2 \ln[(1-n)C_{1,2}^\sigma/(1-x^\sigma)C_2^\sigma]} = 1, \quad (2)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(nC_{1,2}^\sigma/x^\sigma C_1^\sigma)}{(1-x^\sigma)^2}, \quad (3)$$

де x^σ — мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі розділу фаз розчин—повітря.

У вузькій обраній області значень поверхневого натягу (48—51 мДж/м²), де виконуються додаткові умови синергізму: $\beta^\sigma < 0$; $|\ln C_1^\sigma/C_2^\sigma| < |\beta^\sigma|$, оцінили вплив складу бінарного розчину ПАР, довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейногенної ПАР і значення поверхневого натягу на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 2).

Оскільки ізотерма поверхневого натягу розчину ХДДП, що містить Tw-40 з $n(\text{Tw-40}) = 0.3$, при вибраних значеннях σ перетинається з ізотермою поверхневого натягу розчину індивідуального Tw-40, то не було сенсу розраховувати склад адсорбційного шару: він утворений молекулами Tw-40.

Із даних, представлених в табл. 2, видно, що адсорбційні шари виявляються дещо збагаченими молекулами нейногенних ПАР у досить широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів у розчи-

ні. Зі збільшенням мольної частки (n) Тw у змішаних розчинах їх мольна частка в змішаних адсорбційних шарах зростає від 0.67 до 0.72 для системи ХДДП—Тw-40 і від 0.60 до 0.63 для системи ХДДП—Тw-60, що зв'язано з більшою поверхневою активністю Твінів у порівнянні з поверхневою активністю ХДДП (табл. 2). При фіксованому мольному співвідношенні компонентів у бінарному розчині зі зменшенням значення σ склад змішаних адсорбційних шарів у малій ділянці $\Delta C_{1,2}^{\sigma}$ практично не змінюється.

Максимальне значення (за абсолютною величиною) параметра міжмолекулярної взаємодії β^{σ} ПАР у змішаних адсорбційних шарах на межі розділу фаз розчин—повітря спостерігається як при еквімолярному співвідношенні компонентів для системи ХДДП—Тw-40, так і при $n(\text{Тw-60}) = 0.7$ для системи ХДДП—Тw-60, і змінюється від -10.99 до -11.93 і від -13.28 до -14.71 відповідно. Такі високі значення (за абсолютною величиною) параметра β^{σ} , які, до речі, спостерігалися й іншими дослідниками [8, 9], свідчать, що механізм утворення змішаних адсорбційних шарів на межі розділу фаз розчин—повітря пов'язаний з дією електростатичних і гідрофобних взаємодій. Зміна параметра міжмолекулярної взаємодії ХДДП і Тw (Тw-40, Тw-60) у змішаних адсорбційних шарах у залежності від складу і загальної молярної концентрації бінарного розчину пов'язана з різницею в будові адсорбційних шарів, а саме зі зміною відносного вмісту в них молекул нейногенної ПАР і щільністю їх упакування.

Для розрахунку зміни стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) використовували рівняння Ленгмюра [2]:

$$\Delta G_{\text{адс},1} = -RT \ln \left(\frac{\Gamma}{\delta \cdot C} \right) \quad (4)$$

(δ — товща адсорбційного шару ПАР, яка в першому наближенні дорівнює $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ м; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; Γ — величина адсорбції ПАР), що характеризує вираш енергії від переходу ПАР із об'єму розчину на поверхню.

Величину адсорбції ХДДП і Тw із розбавлених індивідуальних водних розчинів розраховували за рівнянням Гіббса відповідно з урахуванням і без урахування коефіцієнту $1/2$ [10]:

$$\Gamma = -\frac{1}{2} \cdot \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}; \quad (5) \quad \Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}. \quad (6)$$

Знайдені за рівнянням (4) значення екстраполювали до нульової концентрації ПАР, тобто до ідеального розчину, і отримували $\Delta G_{\text{адс},I}^0$ (стандартний стан — $C_{\text{ПАР}} = 1$ М).

З метою уникнення двох основних недоліків рівняння Ленгмюра — приблизних величин товщі адсорбційних шарів, утворених із індивідуальних і бінарних розчинів ПАР, і величин адсорбції ПАР, отриманих шляхом графічної обробки ізотерм поверхневого натягу, для розрахунку величини адсорбції $\Delta G_{\text{адс}}^0$, на наш погляд, слід використовувати рівняння [11]:

$$\Delta G_{\text{адс},II}^0 = RT \ln \left(\frac{C}{\pi} \right), \quad (7)$$

де $\pi = \Delta \sigma$ — поверхневий тиск змішаного адсорбційного шару; C — концентрація змішаного розчину ПАР (стандартний стан — $C_{\text{ПАР}} = 1$ М, $\pi = 1$ мДж/м²).

Зіставлення значень стандартних вільних енергій Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря, розрахованих за рівняннями (4) і (7), зі значеннями стандартних вільних енергій Гіббса адсорбції ПАР із індивідуальних водних розчинів показало, що адсорбція ХДДП і Тw (Тw-40, Тw-60) із бінарних водних розчинів є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції з індивідуальних водних розчинів на межі розділу фаз розчин—повітря. Максимальне значення величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ спостерігається для ПАР з $n(\text{Тw}) \geq 0.5$ у бінарному розчині з ХДДП.

Мінімальні значення площі ($S_{\text{мін}}$), що займає ПАР в адсорбційному шарі на межі розділу фаз розчин—повітря, розраховували за формулою:

$$S_{\text{мін}} = \frac{1}{\Gamma_{\rightarrow \infty} \cdot N_A}, \quad (8)$$

де N_A — число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow \infty}$ — величина адсорбції ПАР при концентрації, що є достатньо близькою до насичення.

В області насичення змішаних адсорбційних шарів не було виявлено строго визначеної закономірності зміни величини адсорбції $\Gamma_{\rightarrow \infty}$ ХДДП у присутності Тw-60 в залежності від складу розчину, а в присутності Тw-40 величина адсорбції $\Gamma_{\rightarrow \infty}$ ХДДП зі збільшенням мольної частки Тw-40 у бінарному розчині зменшується від $2.33 \cdot 10^{-6}$ до $1.76 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (в області концентрацій $C < 1 \cdot 10^{-5}$ М), що приводить до збільшення площі, яку займає ПАР у змішаному адсорбційному ша-

рі (табл. 3). У табл. 3 також представлені величини поверхневої активності ХДДП і Твінів в індивідуальних і бінарних розчинах різного складу, що розраховували відповідно за методом Петіка (g) [12]:

$$g = \left(-\frac{d\pi}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}, \quad (9)$$

де π — поверхневий тиск, який дорівнює $\sigma_0 - \sigma$ (σ_0 — поверхневий натяг чистої води, σ — поверхневий натяг розчину ПАР з об'ємною концентрацією C).

Т а б л и ц я 3

Основні параметри адсорбції ХДДП, Тw-40, Тw-60 із індивідуальних і бінарних водних розчинів

n (Тw)	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_{\min}$, Å ²	g_{II} , Дж·м/моль	$-\Delta G_{\text{адс, I}}^0$	$-\Delta G_{\text{адс, II}}^0$
ХДДП – Тw-60					
0.0	1.15	144.40	1.94	28.6	34.4
0.3	2.06	0.73	11.30	32.4	39.6
0.5	1.98	83.72	11.90	33.7	39.7
0.7	2.28	72.92	21.20	34.5	41.1
1.0	1.60	103.80	7.80	32.2	39.1
ХДДП – Тw-40					
0.0	1.15	144.40	1.94	28.6	34.4
0.3	2.33	71.43	12.35	33.5	35.7
0.5	1.84	90.37	22.80	34.0	36.0
0.7	1.76	94.19	22.80	34.6	36.0
1.0	1.54	107.90	16.05	29.6	35.9

Поверхнева активність Твінів більша за поверхневу активність ХДДП, що обумовлено наявністю в їх складі довголанцюгового радикалу. Поверхнева активність ХДДП у бінарних розчинах поступово зростає (від 1.94 до 22.80 (Дж·м)/моль) по мірі збільшення вмісту в розчині нейоногенної ПАР.

Резюмуючи викладене вище, слід зазначити, що введення в розчин хлориду додецилпіридинію Твінів різних марок (Твін-40, Твін-60) у певних пропорціях приводить до утворення “супрамолекулярних структур” з покращеними адсорбційними властивостями в достатньо розбавлених водних розчинах, про що свідчить негативне відхилення від ідеальної поведінки ПАР у процесі їх адсорбції на межі розділу фаз розчин—повітря. Склад змішаних адсорбційних шарів дещо збагачений молекулами нейоногенних ПАР. Максимальний синерге-

тичний ефект у процесі адсорбції спостерігається при еквімолярному співвідношенні ХДДП і Твіну-40 у розчині, а також при великому вмісті у бінарному розчині Твіну-60. Поверхнева активність ХДДП у присутності Твіну-40 більша, ніж у присутності Твіну-60 при фіксованому мольному співвідношенні компонентів і поступово зростає із збільшенням вмісту нейоногенної ПАР у розчині.

Отримані результати можуть бути враховані технологами на тих стадіях процесу (флотація, нафтопереробка, відділка тканин, виробництво синтетичних миючих засобів тощо), де значну роль відіграють адсорбційні властивості ПАР—ПАР, і рекомендовані фахівцям, які займаються удосконаленням флотаційного та адсорбційного методів вилучення ПАР різної природи із технологічних водних розчинів.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано в рамках теорії регулярних розтворів міжчастичное взаємодієвие хлорида додецилпіридинія (ХДДП) и Твина (Твин-40, Твин-60) на границе раздела фаз раствор—воздух. Определен состав и установлен механизм образования смешанных адсорбционных слоев. Проведена сравнительная характеристика адсорбционных свойств ХДДП в присутствии Твина-40 и Твина-60 в зависимости от мольного соотношения компонентов, длины углеводородного радикала неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Рассчитаны значения максимальной адсорбции, поверхностной активности, площади, которую занимает ПАВ, и величины свободной энергии Гиббса адсорбции ПАВ на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ—воздух.

SUMMARY. It is analysed within the framework of the theory of regular solutions interpartial interaction of dodecylpyridinium chloride (DDPCl) and the Tween (Tween-40, Tween-60) at the phase interface solution—air. The structure is determined and the mechanism of formation mixed adsorption layers is established. The comparative characteristic adsorption properties of DDPCl at the presence of the Tween-40 and the Tween-60 are carried out depending on molar ratio of components, the length of hydrocarbon radical nonionic surfactants. Values of the maximal adsorption, of surface activity, the area, falling a surfactant, and values and free energy Gibbs of adsorption of the surfactants at the phase interface binary surfactant solution—air are designed.

1. Шевердяев О.Н., Белов П.С., Шкитов А.М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы / Под ред. П.С. Белова. -М.: Изд-во ВЗПИ, 1992.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.

-
3. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. -М.: Химия, 1982.
 4. *Поверхностно-активные вещества: Справочник* / Под ред. А.А. Абрамзона, В.В. Бочарова, Г.М. Гаевой и др. -Л.: Химия, 1979.
 5. *Voluvach O.V., Streltsova E.A., Yegortseva V.A.* // Abstr. XI Polish-Ukrainian Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications". -Poland, 2007. -P. 174.
 6. *Lange H., Beck K.-H.* // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. -1973. -**251**, № 5. -S. 424—431.
 7. *Rosen M.J.* Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scameron. -Washington: Amer. Chem. Soc., 1986.
 8. *Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д.* // Коллоид. журн. -2002. -**64**, № 2. -С. 249—256.
 9. *Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И.* // Там же . -2009. -**71**, № 2. -С. 256—261.
 10. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб.: Химия, 1992.
 11. *Бабак В.Г., Павлов А.Н., Свитова Т.Ф. и др.* // Коллоид. журн. -1996. -**58**, № 1. -С. 5—12.
 12. *Betts J.J., Petica B.A.* // Trans Faraday Soc. -1960. -**56**, № 10. -P. 1515—1528.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 20.09.2010

УДК 547.82

С.П. Пономаренко, А.П. Галкин, Т.Е. Сивачек, Ю.Я. Боровиков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ОКСИДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Систематически рассмотрены особенности электронного строения N-оксида пиридина и его алкилзамещенных, их молекулярные движения в чистых жидкостях и молекулярное состояние, способность к комплексообразованию с протонодонарами и кислотами Льюиса, полупроводниковые свойства. Представленный материал призван служить фундаментом, на основе которого биологические свойства соединений смогут быть интерпретированы в будущем более полно.

ВВЕДЕНИЕ. N-окисленные производные пиридина обладают высокой биологической активностью. Для объяснения причин этого необходимо привлечение результатов их разносторонних физико-химических исследований. Более того, отсутствие соответствующих данных часто рассматривают [1] как одну из основных причин низкой эффективности попыток установления взаимосвязей структура—активность. Всего насчитывают около 20 показателей, влияющих на биологические свойства соединений. Особенно велика роль электронного, пространственного строения молекул; стандартных термодинамических факторов (давления, температуры, концентрации); диэлектрической проницаемости, являющейся мерой "диссоциирующей" способности среды, определяющей положения молекулярных и ионных равновесий; дипольных моментов и рефракций, связанных с интенсивностью ван-дер-ваальсовских взаимодействий молекул; частот их релаксаций, определяющих скорости многих реакций; способности проводить электрический ток, связанной с прохождением сигнальной информации в живых организмах. Комплексное физико-химическое исследование соединений необходимо и для прогнозирования синтеза более активных молекул. При современном состоянии науки лишь в отдельных случаях удастся непосредственно связать физико-химические данные с существом биологических процессов. Такая ситуация рассматривается учеными как временное явление [2]. По этой причине представленный ниже материал в основном следует рассматривать как фундамент, который в будущем позволит интерпретировать биологические свойства производных пиридина более полно. Ввиду ограниченности объема обзора опущены работы, посвященные расчетам

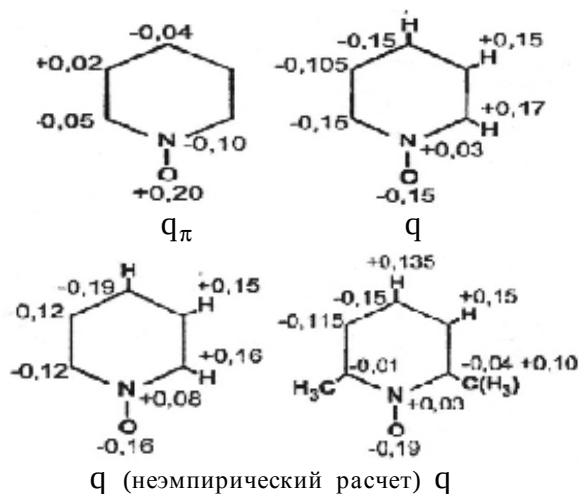
и анализу химсдвигов ЯМР, колебательных частот, интенсивностей полос поглощения, изложенные без тесной связи с другими вопросами химического строения.

Особенности электронного строения N-оксидов пиридиновых соединений. Важнейшей характеристикой электронного строения молекул, влияющей на все аспекты их химического и биологического поведения, является распределение в них зарядов (q). Величины q чаще всего принимаются локализованными на атомах (приближение центрированных связей). Основным источником соответствующей информации по настоящее время являются квантово-химические расчеты и основанные на них корреляции спектральных величин.

В работах [3, 4] проанализированы результаты 10 расчетов зарядов в молекуле N-оксида пиридина. Была отмечена плохая сходимость результатов. Рассчитанные величины дипольного момента молекулы (μ) изменялись в пределах 3.03—7.77 D, заряды на атоме кислорода — в пределах $-0.162... -0.768$ e, на атоме азота — $-0.025... +0.708$ e. Заряды на других атомах часто отличались не только по абсолютной величине, но и по знаку. Не изменили ситуации и более поздние работы [5, 6]. Похоже, что по настоящее время справедливо высказывание М.Фленигена о том, что вследствие положенных в основу теоретических расчетов q очень грубых приближений остается вообще удивляться тому, что они хоть изредка дают верные результаты [7]. В последнее время наметилась тенденция к ослаблению интереса к квантово-химическим расчетам q .

В работе [8] в очередной раз был поднят вопрос о реальности альтернирования π -зарядов в пиридиновых соединениях. Был сделан вывод, что это альтернирование — не погрешности квантово-

химических расчетов, а объективная реальность, подтверждающаяся анализом данных ЯМР и колебательных спектров. Основываясь на этом, авторы работы [4] выделили из опубликованных расчетных диаграмм q_π данные, согласующиеся с гамметовскими σ_c^0 -константами группы NO, соизмеримыми возмущениями заместителями 2- и 4-положений кольца, использовали последние данные о дипольных моментах молекул и моментах неподеленных электронных пар, спектроскопически определенные значения $\mu(\text{C-H})$, данные спектроскопии ЯМР¹³C, закономерности распространения индукционных эффектов. В итоге были получены следующие диаграммы распределения зарядов в N-оксидах пиридина и 2,6-лутидина:



Отмечено случайное хорошее соответствие данных для N-оксида пиридина результатам одного из неэмпирических расчетов.

Результаты расчетов порядков связей (γ) лучше согласуются между собой, чем результаты расчетов зарядов. Для связей C-C в N-оксиде пиридина получены индексы Виберга, близкие к 1.40, для связи C-N ~ 1.27. Существенное расхождение было получено для связи NO. Следует в связи с этим отметить, что давно стала очевидной неверность представлений о том, что в PyO и большинстве его замещенных она близка к координационной. Данным спектроскопии ИК, ЯМР [9], длине связи NO в газе (0.129 нм), частоте ее валентных колебаний (~1240 cm^{-1}), дипольному моменту [10] и приведенной выше величине $q(\text{O})$ отвечает $\gamma(\text{NO})$ 1.9, то есть данная связь в PyO почти двойная.

Рассчитанные квантово-химически энергии орбиталей еще лучше согласуются между собой, чем

рассчитанные порядки связей. Обычно наблюдается также неплохое совпадение расчетных данных с данными фотоэлектронной спектроскопии (см., например, результаты работы [11]). Хорошим дополнением к данным фотоэлектронной спектроскопии являются результаты рентгеноспектральных исследований. Изучался [12] эмиссионный спектр кислорода N-оксида пиридина. Была оценена энергия 1s-уровня атома O — 536.6 эВ, что лишь на 1.6 эВ меньше энергии соответствующего уровня в *n*-нитротолуоле. На основании этого и подобия других деталей спектров сделан вывод о том, что характер взаимодействия кислорода с азотом в обоих соединениях одинаков.

Исследовалось распределение электростатических потенциалов в окрестностях атома кислорода связи NO N-оксида пиридина [10]. Авторы пришли к выводу, что молекулы CHCl_3 присоединяются к этой связи под углом 120°. Это соответствует представлениям об sp^2 -гибридизации атома кислорода, которая в свободной молекуле и в комплексе была одинаковой. Позднее было установлено, что при взаимодействии с сильными комплексообразователями гибридизация кислорода может измениться [13]. В молекулах пиридина и алифатических альдегидов наблюдается сопряжение sp^2 -гибридизованных неподеленных электронных пар азота и кислорода с соседними связями C-H, сопровождающееся переносом на них электронной плотности. Данные работы [12] дают основания предполагать, что такое же сопряжение реализуется в N-оксиде пиридина.

В работе [14] рассчитывалась "зарядовая" составляющая дипольного момента группы NO в N-оксиде пиридина:

$$\mu(\text{NO}) = \mu(\text{PyO}) - \mu(\text{Py}) + \mu_{\text{НП}}(\text{N}).$$

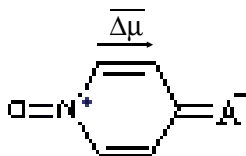
Атом кислорода принимался негибридизованным. С учетом изложенного это является неверным. Из полученного значения $\mu(\text{NO})$ необходимо вычесть суммарный дипольный момент неподеленных пар кислорода (0.95 D). Исследовалась чувствительность момента связи NO к электронному влиянию соседних заместителей, взаимосвязь этого момента с колебательными частотами и длинами связей [14]. Качественно можно заключить, что лабильность $\mu(\text{NO})$ довольно велика. Это подтверждается заметной вариабельностью измеренных калориметрически [15, 16] энергий связей NO в различных производных N-оксида пиридина в газовой фазе. Например, в PyO величина этой энергии ра-

вна 61.7 ккал/моль, а в N-оксиде 2,4,6-тринитропиридина — 42.1 ккал/моль. Исследованы характеристики полярности молекул N-оксидов 4-нитропиридина, 3-метил-4-нитропиридина и ряда более сложных замещенных пиридинов [17—20]. Впоследствии [10] было показано, что все измеренные ранее величины μ N-окисленных производных пиридина сильно искажены флуктуациями концентраций и погрешностями использовавшейся расчетной формулы. Уточненные дипольные моменты N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина составили 3.5 и 3.45 D. Предшествующие данные для каждого из них были приблизительно на 1 D большими.

Большое внимание уделялось вопросам проводимости электронных влияний пиридиновым кольцом. Было установлено, что у замещенных пиридинов она примерно такая же, как у производных бензола [21]. Можно ожидать, что то же будет справедливо и для замещенных N-оксидов пиридиновых соединений. Интересные результаты получены при изучении ИК-спектров 3R-замещенных N-оксидов пиридина [22]. Введение в 4-положение кольца этих соединений нитрогруппы сенсibilizировало электронную структуру гетероцикла. Проводимость электронных влияний R на группу NO в образовавшемся новом ряду соединений возросла в несколько раз.

Получены зависимости $\nu(\text{NO})-\sigma^+$ для свободных молекул 4-замещенных N-оксидов пиридина и для тех же молекул, связанных в комплексы $\text{RC}_5\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{TiF}_4$ и $\text{RC}_5\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{ZrF}_4$ [23]. Во втором случае угловой коэффициент зависимости оказался почти втрое меньшим. Нет сомнений, что это является следствием снижения подвижности электронов кислорода в связанных молекулах оснований.

Гетерозаместители в пиридине и его N-оксиде проявляют по отношению к ароматическим кольцам отчетливо выраженные М-эффекты. Группа NO является π -электронодонором. В связи с этим неоднократно обсуждался вопрос о возможности в 4-замещенных молекулах прямого полярного сопряжения, описываемого вкладом резонансной структуры:



(A — π -акцептор). Убедительных результатов в ранних работах получено не было из-за больших погрешностей экспериментов. В работе [24] этот воп-

рос решен на основании измерений дипольных моментов. Из сопоставления рассчитанных моментов взаимодействия с константами $\sigma_{\text{ппс}}$ (рис. 1) однозначно следует, что прямое полярное сопряжение в соединениях имеет место. В отсутствие такого сопряжения величины $\Delta\mu$ во всех случаях были бы близки к нулю. В прямом полярном сопряжении участвует группа OCH_3 , в то время как в невозмущен-

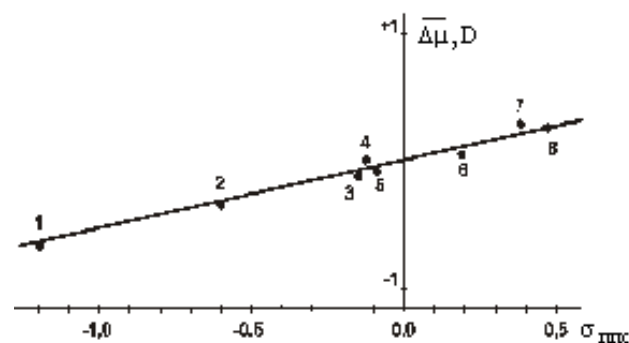


Рис. 1. Зависимость момента взаимодействия от константы прямого полярного сопряжения в 4-замещенных N-оксидах пиридиновых соединений. Заместители: 1 — $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 2 — OCH_3 ; 3 — Cl ; 4 — CH_3 ; 5 — Br ; 6 — COOCH_3 ; 7 — COCH_3 ; 8 — NO_2 .

ном состоянии n -дизамещенных бензолов она обычно оказывалась к нему неспособной. И, наконец, самая главная особенность: аналогия с производными бензола требовала, чтобы правая часть зависимости шла параллельно оси абсцисс. В действительности никакого излома зависимости в точке $\Delta\mu = 0$ не наблюдалось. Это явление не укладывается в рамки формалистики резонансных структур. Следует также отметить, что этими структурами не описывается и высокая двоевязность связи NO в N-оксидах пиридиновых соединений.

По тангенсу угла наклона зависимости на рис. 1 авторы рассчитали константу $\sigma_{\text{ппс}}$ группы NO. Приводим полную сводку σ -констант этой группы и для сравнения атома N в замещенных пиридинах (табл. 1). Полинговская электроотрицательность группы NO практически совпадает с χ наиболее электроотрицательного атома F, σ_c^0 -константа группы близка к соответствующим константам атомов Cl, Br, константа σ_I в полтора раза превышает индукционную константу нитрогруппы. Впоследствии было установлено, что введение в кольцо N-оксида 4-нитропиридина метильных заместителей существенно влияет на полярное сопряжение групп NO и NO_2 [25], установлены линейная корре-

Т а б л и ц а 1

Значения σ -констант и электроотрицательностей гетерозаместителей в пиридиновых и N-окисленных пиридиновых соединениях

Константа	N	NO	Константа	N	NO
σ_α	0.8	1.2	$\sigma_{\text{ппс}}$	0.23	-0.12
σ_β	0.5	0.75	σ_{γ}^-	0.9	0.6
σ_γ	0.7	0.7	σ_c^-	0.5	-0.3
σ_c^o	0.25	-0.21	$\chi_{\text{полинг}}$	2.9	4.0
σ_I	0.4	0.9			

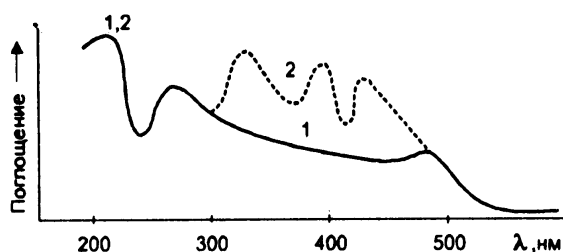


Рис. 2. Электронные спектры поглощения поликристаллической пленки эквимольного комплекса 2-PicO с I_2 (толщина 0.1 мм), полученной на основе свежеприготовленной смеси компонентов: 1 — до облучения; 2 — после 10-минутного облучения УФ-светом.

ляция величин $\Delta\mu$ с частотами полос переноса заряда в электронных спектрах и нелинейная корреляция $\Delta\mu$ с химическими сдвигами атома углерода в 4-м положении кольца.

Методом ЯМР ^{14}N исследовано [26] влияние на свойства N-оксида пиридина полярности растворителя. Отмечено, что возрастание его диэлектрической проницаемости (ϵ) приводит к увеличению экранирования ядер ^{14}N и, соответственно, к росту на атоме азота электронной плотности. Методами ИК-и КР-спектроскопии исследовано влияние на состояние N-оксида 4-нитропиридина четырех инертных и двух активных растворителей — воды и метанола [27]. Сделан вывод, что образование водородных связей по группе NO цикла приводит к ощутимой миграции электронной плотности в молекуле основания в сторону атома кислорода, в электронодонорных растворителях наблюдается миграция заряда в связи NO в противоположном направлении [28].

Изучено влияние на электронное строение молекул замещенных РуО их возбуждения фотонами [29]. Было установлено, что в инициированных ими

электронных переходах участвовали неподеленные электронные пары кислорода. Электронная плотность в процессе перехода мигрировала в направлении атома C_4 кольца, соответственно μ молекулы уменьшался.

Комплексы N-оксидов пиридиновых соединений с I_2 , ZnI_2 , $MnCl_2$ тоже оказались чувствительными к освещению их солнечным или УФ-светом. Под влиянием освещения они временно изменяли свою окраску, что связано с селективным поглощением света образовавшимися в веществе F-центрами, которые представляют собой "комплексы" фотоэлектронов с положительными ионами или "дырками". На рис. 2 показано в качестве примера влияние облучения на электронный спектр одного из веществ [30]. Под действием облучения в твердой фазе образовались F-центры трех видов.

Молекулярные движения и молекулярные состояния в ряду N-оксидов пиридиновых соединений. У простейшего представителя данного ряда N-оксида пиридина молекулярное тепловое движение в жидкости является аномальным [10]. Это следует из установленного отсутствия у него дипольной ассоциации и непостоянства в интервале температур дипольного момента, рассчитываемого по физическим константам чистой жидкости (рис. 3). Было показано, что причиной этого является реализация в элементар-

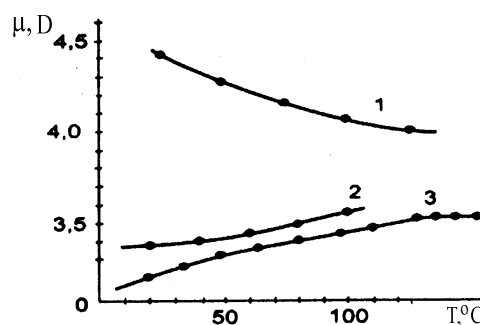


Рис. 3. Эффективные дипольные моменты N-оксидов 2,6-лутидина (1), пиридина (2), пиколина (3).

ных ячейках жидкости заторможенного инерциального вращения молекул, усиливающегося с повышением температуры. В принципе этого следовало ожидать, учитывая сравнительно небольшой ван-дер-ваальсовский радиус группы NO и то, что в жидком пиридине реализуется практически незаторможенное инерциальное вращение молекул относительно оси, перпендикулярной плоскости кольца [10], то есть, что жидкий пиридин является "газоподобным".

Рассчитываемый аналогичным образом дипо-

льный момент 2-пиколиноксида в широком интервале температур постоянен и соответствует дипольному моменту свободной молекулы [10], полоса ν (NO) в ИК-спектре его чистой жидкости узка и одиночна. То же наблюдается в спектрах растворов соединения в хлористом метиле. В спектрах бензольных растворов полоса расщеплена в неравноплечий дублет. Из этого следует, что в первых двух случаях реализуется "нормальное" тепловое движение молекул пиколиноксида, ограничивающееся тремя степенями свободы их трансляций, в бензольных растворах тепловое движение становится газоподобным [31].

Жидкий 2,6-лутидиноксид во всем температурном интервале существования жидкой фазы является газоподобным [10]. Несоответствие этих данных данным для пиридинооксида объясняется тем, что после введения в 2,6-положения молекулы PyO метильных групп форма молекулы становится более "обтекаемой", соответственно уменьшается торможение ее вращению. Снижение эффективного дипольного момента с ростом температуры (рис. 3) связано с изменением характера вращения молекул. При низких температурах они вращаются относительно нескольких осей, при высоких температурах — в основном относительно одной оси, перпендикулярной плоскости кольца. При переходе к бензольным растворам наблюдается картина, обратная наблюдавшейся в случае пиколиноксида. Бензольное окружение не инициирует, а, наоборот, тормозит вращение молекул 2,6-LutO. Впоследствии было установлено, что газоподобным является тепловое движение свободных молекул LutO в их твердых частично диссоциированных комплексах с MnCl_2 , ZnCl_2 , HBr , иодом, бромом, салициловой, лимонной, яблочной кислотами. Газоподобными являются твердый комплекс $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{LutO}$, твердый внешний комплекс $\text{LutO} \cdot \text{Br}_2$, тепловое движение комплексов $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{LutO}$ в жидкой воде [24, 32].

Динамика молекул связана с химической и биологической активностями соединений посредством энергии активации элементарного акта соответствующего превращения [33]. Для большой группы реакций эти энергии численно равны энергиям активации теплового движения молекул, в нормальном варианте — энергиям активации их трансляций ($\Delta H_{\text{тр}}$). В случае газоподобного теплового движения реакции могут инициироваться элементарными актами инерциального вращения, энергии активации которых ($\Delta H_{\text{вр}}$) в соответствующих средах примерно на порядок меньше. Таким образом,

возможно, что именно газоподобный характер теплового движения молекул гидратированного N-оксида 2,6-лутидина ответственен за его известную повышенную ростостимулирующую активность.

Энергии активации теплового движения молекул в принципе можно определить, изучая характеристики их релаксации (механической, диэлектрической, спин-решеточной и т.д.), температурную зависимость вязкости, ИК-, КР-спектры и пр. В работе [34] определены энергии активации вязкого течения N-оксидов пиридина, 2-пиколина, 3-пиколина, 2,6-диметилпиридина: 4.3, 4.5, 5.0 и 4.2 ккал/моль. Для молекул таких размеров эти энергии обычно в полтора раза больше величин $\Delta H_{\text{тр}}$.

Важной характеристикой молекулярного теплового движения, лимитирующей скорости многих реакций, является также частота релаксации (f_0) молекул, связанная с временем их релаксации (τ) соотношением:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0}.$$

Наиболее точно величины f_0 определяются методом диэлектromетрии. При $\sim 20^\circ\text{C}$ изучалась диэлектрическая релаксация комплексов $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2(2,6\text{-C}_5\text{H}_4\text{NO})$ [35], $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$ [36]. Средние частоты релаксаций получены равными соответственно 500, 220 и 8000 Гц. Одновременно в некоторых случаях определялись времена релаксации блоков монокристаллов. Величины их τ менялись в пределах от двух часов до двух суток.

Исследовался диэлектрический отклик твердых образцов N-оксидов пиридина и 4-метилпиридина на наложенные на них прямоугольные импульсы напряжения [37]. Полученный диэлектрический спектр первого из них приведен на рис. 4. Наряду с малыми релаксационными поглощениями, связанными с трансляциями и вращением свободных молекул, у

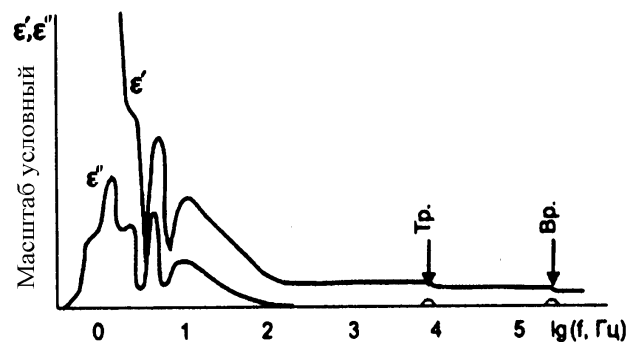


Рис. 4. Частотные зависимости составляющих диэлектрической проницаемости твердого N-оксида пиридина при -60°C .

них были обнаружены интенсивные резонансные поглощения в области инфранизких частот. Наиболее вероятной причиной этих поглощений является наличие в веществах сольватированных "свободных" электронов и дырок. Количество молекул в таких "сольватах", именуемых поляронами, может исчисляться многими сотнями. Из рис. 4 видно, что поляроны неоднородны по составу, число молекул в них может отличаться на порядок. У N-оксида 4-метилпиридина область данных поглощений при 79 °C смещена примерно на полтора порядка в область меньших частот. Наличие этих поглощений соответствует тому, что ростоактивирующая активность N-оксидов алкилпиридинов, по литературным данным, оказалась очень чувствительной к воздействию на растения инфразвука. Столь же высокой должна быть чувствительность физических свойств твердых соединений к инициирующим медленные колебания механическим воздействиям — встряхиваниям, перемешиваниям и т.п. Образование поляронов следует учитывать при интерпретации химических данных. Трудноинициируемые реакции могут практически нацело протекать за счет молекул, поляризованных захваченными зарядами.

Дальнейшее изучение диэлектрических спектров твердых производных пиридина показало, что у них могут реализоваться также медленные релаксационные процессы ($\lg f_0 < 0$). Это соответствует тому, что физические свойства этих соединений, выведенных из состояния равновесия, часто устанавливаются сутками, неделями и даже месяцами [38]. Соответствующие реакции часто имеют колебательный характер, наблюдается их прохождение через множество точек эквивалентных термодинамических решений (точек бифуркации [39]). Примером последнего может быть поведение образца одного из комплексов, показанное на рис. 5. В течение 10 дней наблюдений прослеживались непрерывные бессистемные изменения его χ и ϵ , преобладали реакции нулевого порядка со средним периодом 15 мин.

В работе [40] наблюдали сложные реориентационные движения молекул в твердом 4-метилпиридин N-оксиде, а в работе [41] — динамику протонов сильной хелатной водородной связи в кристаллах N-оксида пиколиновой кислоты.

Методом микроволновой спектроскопии изучалась [42, 43] релаксация, связанная с заторможенным внутренним вращением в газовой фазе групп CH_3 N-оксида 2-пиколина. Барьер вращения най-

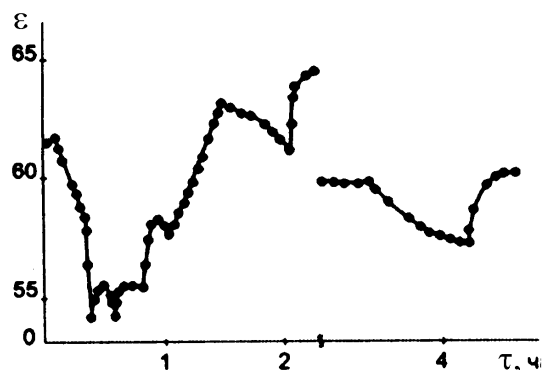


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости пресованного образца соединения $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$ от времени на третий день наблюдений.

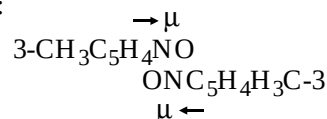
ден равным 2.3 ккал/моль. Для сравнения отметим, что у толуола он составляет всего 0.014 ккал/моль. Большая величина барьера у 2-РисО может быть связана с упрочнением сверхсопряжения группы CH_3 с кольцом под влиянием сильного индукционного эффекта группы NO.

Важной характеристикой динамики молекул являются их моменты инерции. Для пиридина и N-оксида пиридина их значения относительно трех осей вращения соответственно равны ($\text{r} \cdot \text{см}^2 \cdot 10^6$) [44]:

Пиридин	0.83701	0.87081	1.70814
N-оксид пиридина	0.85661	1.80840	2.66512

Методом КР-спектроскопии определены среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний длин связей в полностью дейтерированных и недейтерированных молекулах пиридина и N-оксида пиридина [45]. Для связей NC_2 второго из них эти амплитуды оказались равными $1.5 \cdot 10^{-4}$ нм, для связи NO — $5.1 \cdot 10^{-4}$ нм, в дейтерированной молекуле — $3.8 \cdot 10^{-4}$ нм.

Дипольный момент N-оксида 3-метилпиридина, как и соединений 1, 2 на рис. 3, в интервале температур не постоянен. Было установлено, что причиной этого является не заторможенное инерциальное вращение, а присутствие в чистой жидкости кинетически самостоятельных ассоциатов с антипараллельно ориентированными дипольными моментами [10]:



При 20 °C их объемная доля составляет 15 %, при 60 °C — 10, при 100 °C — 5 %. Выше 130 °C ассоциация отсутствует. Химические превращения в

рассматриваемом соединении соответственно будут несколько затруднены из-за дополнительных затрат энергии на разрыв димеров. Причиной того, что данное соединение частично ассоциировано на фоне отсутствия ассоциатов в жидких N-оксидах пиридина и 2,6-лутидина является его более низкая диэлектрическая проницаемость, пропорционально которой ослабляются силы диполь-дипольного притяжения молекул.

В твердых фазах ассоциация типа показанной на приведенной выше схеме у рассматриваемых соединений типична. Следствием этого является низкая величина их ϵ . Заметная диссоциация ассоциатов, сопровождающаяся ростом ϵ , становится заметной, начиная с температуры, приблизительно на 20 °C меньшей температуры плавления. На рис. 6 это проиллюстрировано данными для N-оксида 2,6-лутидина. Исключением из этого правила является

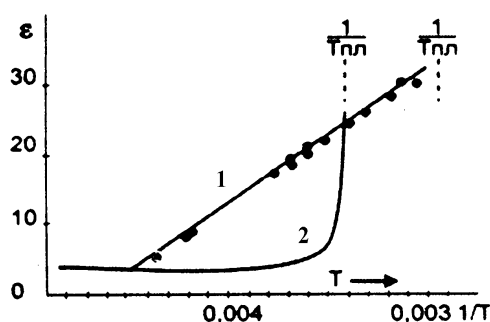


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых N-оксидов пиридина (1) и 2,6-лутидина (2).

ся N-оксид пиридина. Существенная диссоциация его кристаллической решетки была заметна при температуре, на 120 °C меньшей температуры плавления. В водородносвязанных системах антипараллельно ориентированными часто оказываются не пары молекул, а их "бесконечные" цепи. Такое явление, в частности, характерно для твердого комплекса N-оксида 2,6-лутидина с янтарной кислотой [46].

Небезынтересны следующие явления. При изучении электрических свойств твердого N-оксида 2-пиридинкарбоновой кислоты исследователи столкнулись с разным поведением прессованных образцов, приготовленных идентичным образом из одной порции вещества. В одних случаях удавалось снять зависимости его $\epsilon(T)$ вплоть до табличного значения температуры плавления, в других случаях вещество возгонялось задолго до плавления. У одного из исследованных образцов твердого компе-

кса N-оксида 2,6-лутидина с HCl прогрессирующее нарастание кинетически самостоятельных молекул комплексов наблюдалось вблизи температуры плавления (219 °C). У полученного таким же способом второго образца оно начало быстро нарастать с $T \sim 120$ °C. Образцы визуально ничем не различались. Причиной данных явлений может быть прохождение соответствующих систем в процессах вторичного формирования структуры кристаллов через точки бифуркации. Результатом их реализации может быть несколько вариантов тонкой структуры вещества в одних и тех же условиях опытов. Данные явления могут иметь отношение к практике применения твердых биопрепаратов. Известны случаи, когда полученные идентичным образом в разных сериях лекарственные вещества оказывали на пациентов сильное отличающееся контактное действие.

Особенностью некоторых ассоциированных соединений является формирование на поверхности кристаллов особых поверхностных состояний молекул и их периодические перестройки. Чаще всего это удается наблюдать при изучении веществ с сильной развитой поверхностью — у мелкодисперсных порошков. На рис. 7 приведены данные, полученные для комплекса N-оксида 2,6-лутидина с янтарной кислотой [46]. Перестройки поверхностной полярной сетки водородных связей в энергетически эквивалентную неполярную сетку модулировали температурную зависимость ϵ . Переходы осуществлялись за промежутки времени, меньшие 1 с. Такие же осцилляции ϵ наблюдались на временных зависимостях диэлектрической проницаемости. Приблизительно то же наблюдали при изучении комплексов N-окисленных пиридиновых соединений с

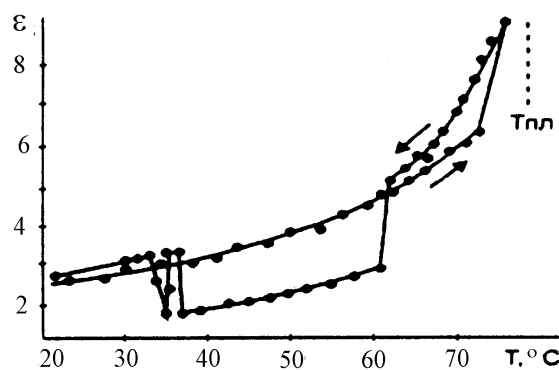


Рис. 7. Температурная зависимость ϵ порошкообразного эквимольного комплекса 2,6-лутидина с янтарной кислотой (частота 1 кГц, $T = 200$ °C, средний размер частиц 0.1 мм).

MnCl₂ [32]. В ряду данных комплексов отмечена возможность реализации в твердой фазе гармоничных колебаний. В одном из опытов при 18 °С ε прессованного образца комплекса RuO·MnCl₂·H₂O изменялась по синусоидальному закону от 2.1 до 6 с периодом 15 мин. В другом опыте ε образца при 19 °С равнялась 30, через 17 ч она уменьшилась до 5 и далее медленно возрастала. В некоторых опытах на "кривых нагревания" неожиданно появлялись максимумы ε, которые медленно нивелировались после стабилизации температуры. Данные явления, по-видимому, связаны с временной перестройкой структуры ассоциатов в веществе под влиянием каких-то достаточно мощных внутренних импульсов.

Протоноакцепторная способность N-оксидов пиридиновых соединений. Водородные связи играют важную роль в биологии и химии. Достаточно, например, вспомнить о том, что ДНК является не чем иным, как сложным водородосвязанным комплексом. Под влиянием водородного связывания часто меняется конформация ядерного хроматина, осуществляется специфичность действия гормонов и т.п.

Одной из фундаментальных характеристик водородной связи является ее геометрия. Присоединение протонодоноров к молекулам рассматриваемых оснований в большинстве случаев происходит по атому кислорода группы NO. Анализируя дипольные моменты комплексов, авторы работы [47] получили среднестатистическое значение угла между связью NO и направлением μ молекулы N-окисленного основания $75 \pm 10^\circ$. Позднее [48] на основании более строгого изучения дипольных моментов и рассмотрения результатов теоретических работ был сделан вывод, что в жидких фазах рассматриваемые Н-связи должны быть линейными:



Увеличение концентрации гидроксилсодержащей кислоты последовательно приводит к образованию комплексов составов 1:1, 1:2, 1:3 ..., которые обычно имеют цепочечное строение, а предельное число молекул (n) в них в малоионизирующих средах лимитируется соотношением В. К. Семенченко:

$$\Delta H = n \cdot 3/2RT.$$

Исследовалась электронная природа эквимольных комплексов рассматриваемых оснований с наиболее распространенными протонодонорами. На рис. 8 приведены данные, полученные [24] для N-оксида 2,6-лутидина и для сравнения — для

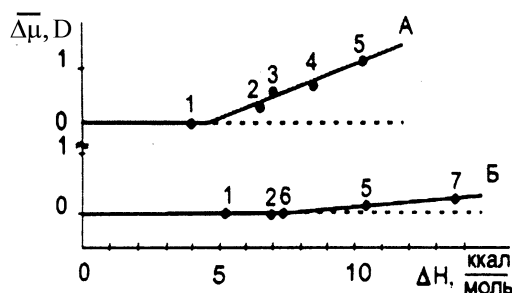


Рис. 8. Зависимости моментов взаимодействия от энтальпий водородных связей в молекулярных комплексах пиридина (А) и N-оксида 2,6-лутидина (Б). Кислоты: 1 — C₃H₇OH; 2 — C₆H₅OH; 3 — CH₃COOH; 4 — C₆H₅COOH; 5 — CH₂ClCOOH; 6 — C₃H₇COOH; 7 — CHCl₂COOH.

пиридина. Комплексы 1, 2, 6 характеризуются нулевыми моментами взаимодействия, то есть они имеют чисто электростатическую природу. Для комплексов 5, 7 уже характерен некоторый вклад в энтальпии донорно-акцепторного взаимодействия. У комплекса 5 он составляет ~2 %, у комплекса 7 ~20 %. Выше пороговой энтальпии скорость нарастания этого вклада с увеличением ΔH у комплексов лутидиноксида в несколько раз меньше, чем у комплексов пиридина.

Начиная с некоторых значений ΔH в полярных средах проявляются переходы протонов от молекул кислот к молекулам оснований. Была исследована ионизация некоторых комплексов в среде жидкого N-оксида 2,6-лутидина [49]. Из рис. 9 видно, что при указанной концентрации переходы протонов у комплексов 1—3 практически не наблюдаются, комплекс 6 ионизирован почти нацело, комплекс 5 является переходным. С увеличением кон-

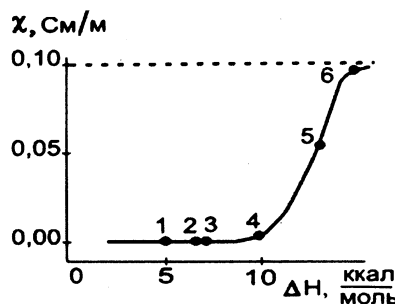


Рис. 9. Зависимость удельной электропроводности 1 М растворов комплексов 2,6-(CH₃)₂C₅H₃NO·RON в жидком основании при 20 °С от энтальпии водородной связи. RON = C₃H₇OH (1); C₆H₅OH (2); C₃H₇COOH (3); CH₂ClCOOH (4); CHCl₂COOH (5); CCl₃COOH (6). Пунктир — ориентировочный диффузионный предел.

центрации доля его ионизированной формы в среде основания быстро уменьшалась. Комплексы N-оксидов пиридина и 2,6-лутидина состава 1:2 CHCl_2COOH в бинарных жидких смесях были ионными. Разбавление их бензолом приводило к появлению и постепенному увеличению доли молекулярных комплексов. Комплексы N-оксида пиридина и 2-пиколина с хлоруксусной и азотной кислотами в твердых фазах являются молекулярными [50, 51]. Твердые комплексы $\text{PyO} \cdot \text{HCl}$ и $2,6\text{-LutO} \cdot \text{HCl}$ при 20°C являются переходными [52]. Энтальпии H-связей в их молекулярных формах близки к 7 ккал/моль, в ионных формах $\text{NOH}^+ \cdots \text{Cl}^-$ — к 12.5 ккал/моль. Энтальпия H-связи в ионном комплексе PyO с HBr близка к 11.5 ккал/моль. При нагревании на открытом воздухе комплексы быстро разлагаются при температурах, намного меньших температур плавления после значительных индукционных периодов [52]. Переходными являются твердые комплексы N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с янтарной кислотой [53]. Энтальпии H-связей в их ионных формах близки к 13.5 ккал/моль, в молекулярных формах энтальпии существенно меньше и зависят от вида реализующейся кристаллической фазы.

В работе [54] определяли геометрические характеристики ионной связи $\text{O}^- \cdots \text{H}^+ \text{ON}$. В случае N-оксидов пиридиновых оснований длины связей кислород-водород получены равными 1.0 и 1.4 Å. Протонодонорная способность салициловой и ацетилсалициловой кислот по отношению к рассматриваемым соединениям оказалась меньше, чем протонодонорная способность бензойной кислоты [56], хотя, учитывая индукционные влияния заместителей, следовало ожидать обратного явления. Протонодонорная способность лимонной и яблочной кислот в рассматриваемом ряду неожиданно оказалась одинаковой. Эти наблюдения соответствуют сделанным ранее выводам о том, что взаимодействие в сложных молекулах индукционных, мезомерных эффектов и эффектов сверхсопряжения может трансформировать данное свойство непредсказуемым образом.

В растворах салициловой кислоты в лутидин-оксиде наблюдались медленные структурные перестройки образовавшегося эквимольного комплекса, которые сопровождались изменением его конформации и упрочнением водородной связи. В растворах ацетилсалициловой кислоты в лутидин-оксиде наблюдалась тенденция к параллельной ориентации дипольных моментов комплексов [55].

Исследовано комплексообразование N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с аминоксусной и аминопропионовой кислотами [56]. Удлинение углеводородной цепи молекулы и гидратация кислот не отражались на величинах ΔH . Присоединение оснований к кислотам происходило вдоль оси симметрии C_{3v} группы NH_3 . Абсолютные значения ΔH в твердых фазах оказались в полтора раза большими ожидаемых величин ΔH в комплексах оснований с дифениламином и пирролом. Выход комплексообразования при взаимодействии лутидиноксида с аминоксусной кислотой был не менее 80 %. Ниже приведена сводка энтальпий образования эквимольных молекулярных комплексов PyO с наиболее распространенными протонодонорами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования одинарных водородных связей в эквимольных молекулярных комплексах PyO с протонодонорами

Кислота	ΔH , ккал/моль	Литература
H_2O	3.5	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	3.7	[49]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	6.9	[49]
CH_3COOH	7.0	[57]
CH_2ClCOOH	10.0	[57]
CHCl_2COOH	13.3	[57]
CCl_3COOH	15.0	[57]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	10.0	[58]
$2\text{-НОC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	8.5	[55]
$2\text{-CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	9.1	[55]
Лимонная	10.4	—
Яблочная	10.5	—
HCl	7.0	[52]

Сопоставление частот $\nu(\text{NO})$ с энтальпиями H-связей [57] привело в рассматриваемом ряду к криволинейным зависимостям (рис. 10). Введение в 2,6-положения к группе NO метильных групп несколько повышало чувствительность $\nu(\text{NO})$ к изменению ΔH . На оси абсцисс зависимость отсекает отрезок ~ 3 ккал/моль, меньше которого величины $\nu(\text{NO})$ должны быть нечувствительными к образованию водородной связи. Данные зависимости в дальнейшем были многократно использованы для определения энтальпий образования других комплексов N-окисленных пиридиновых соединений. В частности, с их помощью были определены величины ΔH связей $\text{NO} \cdots \text{HO}$ в ряде цепочечных комплексов $\text{NO} \cdot 2\text{ROH}$

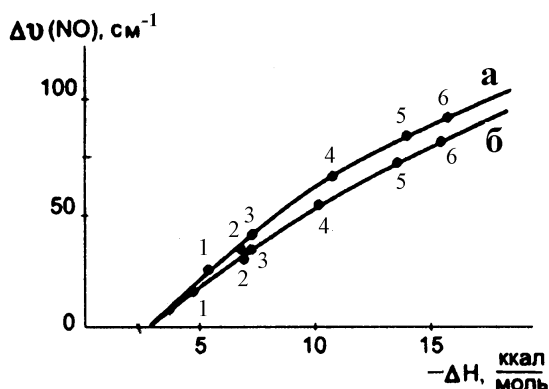
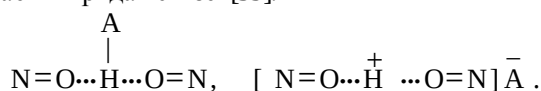


Рис. 10. Зависимости низкочастотных смещений полос $\nu(\text{NO})$ от энтальпий водородных связей для комплексов N-оксидов 2,6-лутидина (а) и пиридина (б). Кислоты: 1 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 3 — CH_3COOH ; 4 — CH_2ClCOOH ; 5 — CHCl_2COOH ; 6 — CCl_3COOH .

[57]. Эти энтальпии оказались в 1.33 раза большими энтальпий связей в эквимольных комплексах. Явление усиления концевой водородной связи за счет индукционного влияния присоединяющейся к молекуле кислоты другой такой же молекулы в литературе известно под названием кооперативного эффекта.

Наряду с указанным явлением представляет интерес процесс взаимодействия эквимольного комплекса со второй молекулой основания, получивший название гомоконъюгации. Данное комплексобразование чаще всего заканчивается образованием симметричной водородной связи в рассматриваемых рядах связей [59]:



Была изучена гомоконъюгация в системах, содержащих N-оксид пиридина, его замещенные, ионизированные и неионизированные кислоты [59—61]. Энтальпии реализующихся H-связей в конъюгатах первого типа были приблизительно на 20 % меньше энтальпий тех же связей в эквимольных комплексах. Методом ППДП/2 рассчитывали энергии образования гомоконъюгированных катионов, изменения зарядов на атомах, спектральные проявления гомоконъюгации [59].

Наряду с энтальпиями и спектральными характеристиками комплексобразования со стандартными кислотами протонодонорную способность соединений характеризуют также константы их основности K_B , обычно определяемые с использованием уравнений:



$$K_B = \frac{[\text{BH}]^+ [\text{OH}]^-}{[\text{B}]}.$$

На практике чаще пользуются не величинами K_B , а константами диссоциации сопряженных кислот K_A . При $T \sim 25^\circ\text{C}$

$$\text{p}K_A = 14 - \text{p}K_B.$$

В табл. 3 приведены значения $\text{p}K_A$ ряда замещенных пиридинов и N-оксидов пиридина [62—64]. В работе [65] эти константы сопоставлялись с $\Delta\nu(\text{OH})$ при комплексобразовании с фенолом, величинами ΔH , σ -константами. Получены линейные корреляции $\text{p}K_A - \Delta\nu(\text{OH})$, $\text{p}K_A - \sigma(R)$. Впоследствии были установлены линейные корреляции между $\text{p}K_A$, измеренными в водных и ацетонитриловых растворах [66, 67].

Т а б л и ц а 3

Величины $\text{p}K_A$ некоторых производных пиридина в воде

R	B=Py	B=PyO	R	B=Py	B=PyO
4-(CH_3) ₂ N	—	3.88	4-COOH	3.51	-0.48
4-NH ₂	9.17	3.65	4-CN	1.86	-1.17
4-CH ₃ O	6.58	2.05	4-NO ₂	1.39	-1.70
4-HO	—	2.36	3-NH ₂	6.09	1.47
4-CH ₃	6.11	1.29	3-CH ₃	5.82	1.08
H	5.29	0.79	3-COOH	—	0.09
4-Cl	3.83	0.36	3-CN	1.45	—
4-COOCH ₃	3.49	-0.41			

В работе [68] основности замещенных PyO были исследованы методом ионного циклотронного резонанса в газовой фазе. Для изученных этим методом ранее неокисленных соединений последовательность членов в ряду оказалась несколько иной, чем в случае водных растворов.

Еще одной характеристикой протонакцепторности соединений являются энергии их протонирования. В газовой фазе значения этих энергий для N-оксида пиридина, его 4-метил-, 4-метокси-, 4-нитро- и 4-диметиламино-замещенных соответственно равны 14, 15, 17, 39 и 22 ккал/моль [69]. Во всех случаях оказалось наиболее выгодным протонирование соединений по кислороду группы NO пиридинового цикла.

Квантово-химически показано, что протонирование существенно меняет заряды на всех атомах молекулы основания. Несколькими экспериментальными методами изучено протонирование изомеров

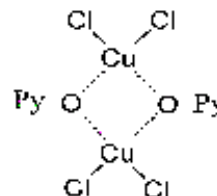
амино-, метиламино-, диметиламино-пиридинов и их N-оксидов по экзоциклическому атому азота. Энергии протонирования изменялись в пределах 18—25 ккал/моль [70].

Комплексообразование N-оксидов пиридиновых соединений с кислотами Льюиса. С льюисовской кислотностью связаны такие жизненно важные функции организмов, как их интоксикация и детоксикация, взаимная ориентация субстратов и молекул ферментов, активация ферментов, транспорт молекул и ионов через клеточные мембраны и пр. Координационные связи содержат молекулы многих лекарственных веществ, молекулы гемоглобина, хлорофилла, витамина B₁₂ и др. Предполагалось, что активность некоторых росторегуляторов связана с их способностью образовывать хелаты с ионами металлов [71]. Обнаружена взаимосвязь между комплексообразующей способностью некоторых соединений и их пестицидной активностью [72].

Как и в случае водородного связывания, взаимодействие льюисовских кислот с рассматриваемыми основаниями чаще всего происходит по кислороду группы NO. Связывание по кольцу по мнению авторов [73] может наблюдаться при взаимодействии оснований с клеточными мембранами в биологических средах.

В ранних работах исследовалось комплексообразование N-оксида пиридина и его замещенных с галогенами, галогенидами, нитратами, перхлоратами меди, ртути, алюминия, скандия, урана, титана, циркония, кадмия, никеля, хрома, железа, цинка, лантанидов. Полученные результаты обстоятельно проанализированы в обзоре [74] и в работе [75]. Приблизительно треть опубликованных работ посвящена изучению строения комплексов методом рентгеноструктурного анализа, большая часть — исследованиям проявления взаимодействий в инфракрасных и электронных спектрах. Сделаны выводы, что образующиеся комплексы часто имеют сложное, иногда нестехиометрическое, строение. Во внутреннюю и внешнюю координационные сферы иона могут входить до 8 молекул основания. Во внутреннюю сферу могут входить молекулы растворителя. В ряду эквимольных комплексов распространены пирамидальные структуры, в ряду комплексов AB₂ — октаэдрические структуры. У комплексов возможна изомерия. Примером этого могут быть результаты исследования строения комплексов PyO и его замещенных с SnF₄ состава 2:1 [76]. Авторы получали устойчивые октаэдрические конфигурации комплексов с цис- и транс-расположения-

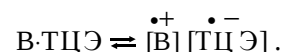
ми молекул оснований. Нередко в твердой фазе формировались димерные структуры. Такое строение имеет, например, комплекс оксида пиридина с хлоридом меди:



При комплексообразовании часто появлялись новые полосы поглощения, сдвиги полос $\nu(\text{NO})$ обычно исчислялись десятками см⁻¹. Установлены линейные корреляции $\nu(\text{NO})-\sigma(\text{R})$, для образующейся при взаимодействии связи SnO — корреляция $\nu(\text{SnO})-\Sigma\sigma(\text{R})$ [77, 78]. Для оценки донорной способности N-оксидов предлагалось использовать величины потенциалов полуволн электрохимического окисления. Обнаружена линейная зависимость между ними и σ^+ -константами заместителей. Во всех случаях комплексообразование сопровождалось уменьшением порядка связи NO. Например, в комплексе (2PyO)·(CH₃)₂SnCl₂ она уже была не почти двойной, как в свободной молекуле PyO, а одинарной [79].

Позднее [80] было изучено комплексообразование N-оксидов производных пиридина с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов в водной среде. Из-за конкуренции за обладание неподеленными парами молекул оснований между молекулами воды и гидратированными ионами металлов взаимодействие было очень слабым.

Спектрофотометрически изучено [29] взаимодействие замещенных N-оксидов пиридина с хлоранилом, броманилом и тетрацианэтиленом в растворах. Комплексы тоже характеризовались небольшими константами равновесия и энthalпиями образования. Например, для реакции 4-CH₃C₅H₄NO с ТЦЭ в хлороформе $K_{\text{равн}}$ при 22 °C равнялась 6,0, величина ΔH — 1,0 ккал/моль, величины $\nu(\text{NO})$ при комплексообразовании менялись незначительно. Полярности связей NO, соответственно отрицательные заряды на атомах кислорода, при этом немного уменьшались, что было несколько неожиданным. До этого было установлено [74], что комплексы с ТЦЭ при стоянии претерпевают изменения, молекулярные комплексы постепенно перегруппировываются в ионные комплексы:



В работе [30] было продолжено изучение комплексообразования N-оксидов замещенных пиридинов с иодом. В бензольных растворах наблюдали образование эквимольных комплексов. В бинарных твердых растворах наряду с ними могли быть получены комплексы составов 1:2 и 2:1. Твердые комплексы были полиморфны, обычно сосуществовали их три кристаллические модификации. Энтальпии образования комплексов в разных модификациях различались. В твердых фазах получали так называемые "внешние" комплексы, а в 1,2-дихлорэтаноле и ацетоне — "внутренние" комплексы, характеризующиеся большим сближением взаимодействующих орбиталей. В жидких средах с меньшей ϵ наблюдали постепенные переходы внешних комплексов во внутренние комплексы. На рис. 11 приведены две полученные кинетические зависимости.

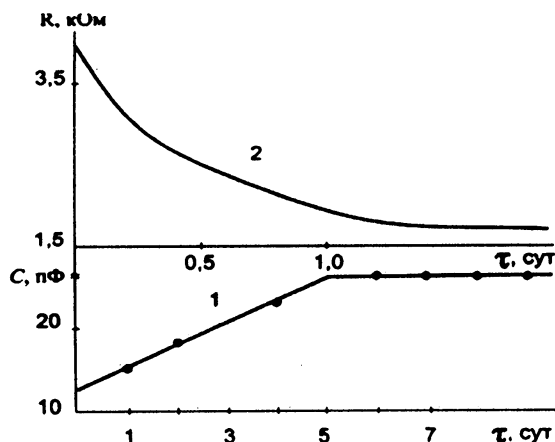
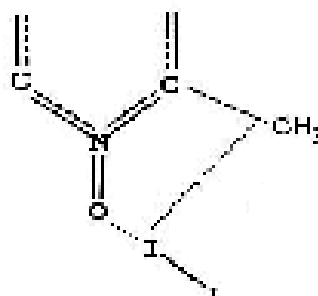


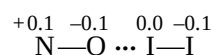
Рис. 11. Переходы внешнего комплекса 2,6-LutO·I₂ во внутренний комплекс при 20 °C: 1 — в бензоле, аналитическая концентрация 12.1 % мас.; 2 — в равновольной смеси бензола с 1,2-дихлорэтаном, концентрация 11.5 % мас. C — электрическая емкость ячейки с раствором; R — ее омическое сопротивление.

мости. Времена завершения переходов исчислялись сутками, переходы катализировались присутствующими в растворах следами воды и были обратимыми: в определенных условиях опытов из внутренних комплексов можно было вновь получить внешние комплексы. Энтальпии образования внутренних комплексов были примерно вдвое больше энтальпий образования внешних комплексов. В одном из опытов наблюдали необычное прохождение реакции. Образовавшийся на начальном этапе в бензоле внутренний комплекс через небольшой промежуток времени быстро перегруппировался во внешний комплекс.

Аномально большой в ряду оказалась во всех твердых фазах энтальпия образования комплекса 2-PicO·I₂. Это было объяснено особенностями упаковки молекул в кристаллах. По всей вероятности, кристаллические силы приводят в данном случае к отклонению связи NO...I—I от линейности и образованию в комплексе показанной пунктиром (см. схему) дополнительной гиперконъюгационной связи. Квантово-химические расчеты в приближении АМ 1 указали на образование подобной связи в изолированном комплексе 2,6-LutO·HCl.



Был измерен дипольный момент внешнего комплекса 2,6-LutO·I₂ — 5.5D, рассчитан его поляризационный дипольный момент — 1.15D, межмолекулярный перенос заряда — 0.10 e. Оцененное распределение зарядов во фрагменте комплекса



оказалось близким к результатам расчетов в одном из приближений метода МО.

В системах N-оксиды производных пиридина—Br₂—бензол на первой стадии получали молекулярные внешние комплексы [81]. Их образование зачастую протекало в несколько стадий. При длительном стоянии из растворов выпадали кристаллы ионных комплексов [RC₅H₄NOBr]⁺Br⁻. Такие же комплексы получались при сильном разогреве при непосредственном смешении оснований с бромом. В растворах хлористого метилена, как и в бензоле, получали молекулярные комплексы, которые, однако, характеризовались большими сдвигами полос $\nu(\text{NO})$ и в полтора раза большими энтальпиями образования. В некоторых опытах наблюдали дальнейшее превращение этих комплексов в ионные комплексы, как это показано на рис. 12 (участок *ab*). Таким образом, в рассматриваемых системах возможно образование внешнего молекулярного, внутреннего молекулярного и ионного комплексов. То же наблюдали в системах замещенные пиридины—I₂—хлороформ [82].

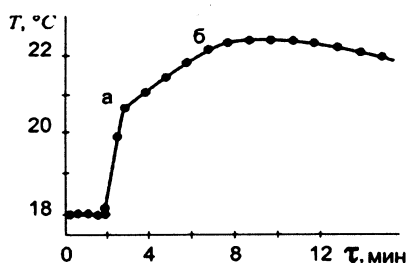


Рис. 12. Изменение температуры в калориметре после смешения в нем растворов N-оксида пиридина и брома в хлористом метиле. Количество молей основания 0.00431, количество молей брома 0.0126, общий вес раствора 39.4 г.

Энтальпии образования молекулярных внешних комплексов брома в среднем в 1.2 раза меньше энтальпий образования аналогичных комплексов иода. Это согласуется с положениями брома и иода в ряду "силы" кислот Льюиса. В отличие от комплексов иода переходы молекулярных комплексов брома в ионные комплексы оказались необратимыми. Расчетным путем было получено, что межмолекулярные переносы заряда в молекулярных внешнем и внутреннем комплексах $\text{PyO} \cdot \text{Br}_2$ составляют 0.08 и 0.14 e, вклады электростатических и донорно-акцепторных сил в их стабилизацию соизмеримы. Вклады последних сил соответственно равны 3 и 6 ккал/моль.

Рассматриваемые основания и их комплексы способны к образованию прочных аддуктов с молекулами активных газов, в основном кислорода и паров воды. Аддукты, согласно [83], могут иметь ионное строение. Было установлено [84], что они могут диссоциировать в переменном электрическом поле даже в тех случаях, когда напряженность поля сравнительно невелика. На рис. 13 показана реакция на это поле одного из образцов соединения $\text{ZnI}_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$, пришедшего в равновесие с окружающей средой. Разрыв на зависимости 2 соответствует временному отключению поля на 15 мин. До достижения равновесия приблизительно через 5 ч в веществе последовательно прошли реакция нулевого порядка, реакция, не изменяющая величины ϵ , и реакция первого порядка.

N-окисленные пиридиновые соединения образуют комплексы с металлами. При контакте образцов N-оксидов 4-метилпиридина и оксипиридинов с железом наблюдается почернение их поверхности при температурах, больших 100°C . Сорбция на поверхности металлов (Ti, Fe, Nb, Mn и др.) неокисленных соединений исследовалась в

большом количестве работ. При этом наблюдали взаимодействие металлов как с неподеленными парами N [85], так и с π -связями кольца [86].

В заключение раздела приводим сводку энтальпий координационных связей $\text{PyO} \cdots \text{A}$ (табл. 4). В большинстве указанных в ней работ определяли также энтальпии связей A с N-оксидами 2-пиколина и 2,6-лутидина. Эти значения ΔH были примерно в 1.12 и 1.22 раза большими энтальпий связей в комплексах с пиридиноксидом за счет положительных электронных эффектов групп CH_3 .

В некоторых работах определены также энтальпии межмолекулярных связей в комплексах, вышедших из узлов кристаллических решеток. Величины ΔH в этих случаях были заметно меньшими. Приведенная таблица может быть существенно дополнена после обработки данных в работах [74, 75] с использованием графической зависимости, приведенной на рис. 10. Комментируя данные работы [88], можно отметить, что предпринятое в ней определение ΔH по температурной зависимости константы равновесия в хлористом метиле неизбежно должно было привести к заниженным результатам. К растворам в полярных растворителях данный метод неприменим.

Полупроводниковые свойства N-оксидов пиридиновых соединений. В биологии с полупроводниковыми свойствами тесно связаны имеющее электрическую природу прохождение нервных импульсов, основанное на генерации и миграции экситонов восприятие света рецепторами, явление канцерогенеза, фотохимические превращения и пр. К полупроводникам обычно относят вещества, имеющие

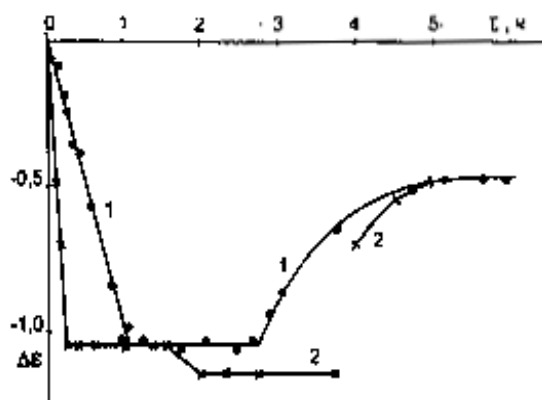


Рис. 13. Влияние переменного электрического поля ($f=1$ кГц, пиковая напряженность 23 В/см) на диэлектрическую проницаемость образца соединения $\text{ZnI}_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$: 1 — свежеприготовленный образец; 2 — через 1 мес после неоднократного нагревания образца до 130°C .

Т а б л и ц а 4

Энтальпии образования одинарных координационных связей $\text{PyO} \cdots \text{A}$

Комплекс	ΔH , ккал/моль	Литера- тура	Примечания
$\text{PyO} \cdot \text{I}_2$	8.7 5.85 6.82 8.9, 10.5	[30] [87] [88] [30]	В C_6H_6 В CCl_4 В CH_2Cl_2 Разные кристаллические модификации
$(2\text{PyO}) \cdot \text{I}_2$	6.2	[30]	Тв
$\text{PyO} \cdot \text{Br}_2$	6.2 10.6	[81] [81]	Внешний комплекс в C_6H_6 и Тв Внутренний комплекс в CH_2Cl_2
$\text{PyO} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.7	[32]	Тв
$(2\text{PyO}) \cdot \text{ZnCl}_2$	8.6	[36]	Тв
$(2\text{PyO}) \cdot \text{ZnI}_2$	6.5, 7.6, 9.3	[84]	Разные кристаллические модификации
$(2\text{PyO}) \cdot \text{FeCl}_3$	6.8, 7.0, 9.5	[35]	„
$(2\text{PyO}) \cdot \text{SnCl}_4$	6.3	—	В CH_3CN , рассчитано по [78]
$(2\text{PyO}) \cdot \text{ZnI}_4$	5.8	—	„

активационный характер проводимости и величину κ , лежащую в пределах $0.1\text{--}10^{-10}$ См/м.

По данным работы [37] к полупроводникам должен быть отнесен уже первый представитель рассматриваемого ряда — N-оксид пиридина. То же справедливо для его алкилзамещенных. На рис. 14, а приведены температурные зависимости κ жидкого N-оксида 2,6-диметилпиридина и твердого N-оксида 4-метилпиридина. Выше зависимости 1 приблизительно на 2 порядка к проходит зависимость для жидкого пиридина. Электропроводность обоих соединений была ионной. Отсутствие ее скачка в точке плавления указывало на то, что κ является эстафетной. Рассчитанная средняя энергия генерации ионов проводимости (W_g) равнялась 0.8 эВ. Был сделан вывод, что основным механизмом ионизации соединений является автопротолиз — их отчетливо проявляющаяся СН-кислотность. Электропроводность N-оксида 4-метилпиридина при низких температурах была преимущественно ионной. Искривление зависимости связано с проявлением при высоких температурах электронной проводимости. Данный вывод был подтвержден исследованием эффекта Зеебека — при нагревании одного из электродов в системе появлялась довольно высокая тер-

мо-ЭДС. Более подвижными в веществе были не "свободные" электроны, а дырки. Энергия генерации электронно-дырочных пар (W_g) получена равной 3.5 эВ. При исследовании вольт-амперных характеристик веществ наблюдали явления, связанные с замедленным разрядом ионов водорода, насыщением тока и инъекцией зарядов в вещество при высоких напряженностях поля. У лутидиноксида эта инъекция, приводящая к прогрессирующему нарастанию тока, становилась заметной выше напряженности поля 400 В/см.

Электропроводность твердых N-оксидов 3-цианопиридина [89] и 4-оксипиридина [90] оказалась электронной. Для первого из них наблюдается [81] классическое соответствие найденной величины ($W_g = 3.3$ эВ) низкочастотному краю поглощения в электронном спектре. У второго соединения энергия длинноволновых $n\text{--}\pi^*$ -электронных переходов оказалась недостаточной для инициирования электропровод-

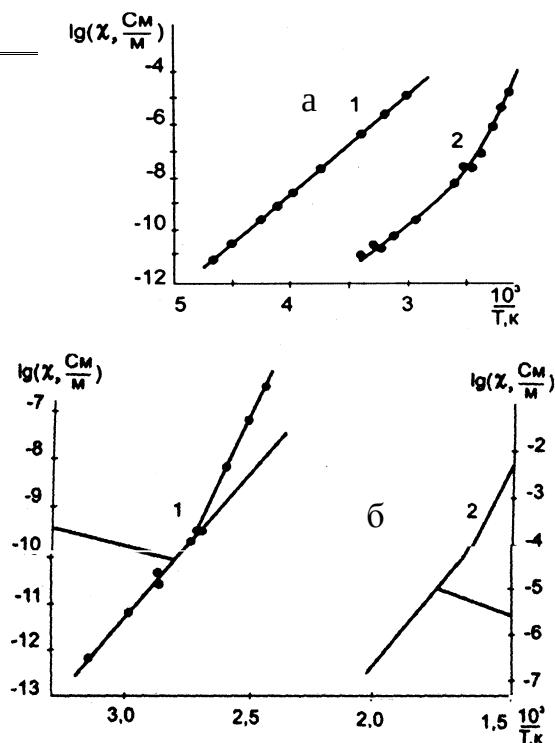


Рис. 14. Зависимости логарифмов удельной электропроводности от обратной температуры: 1 — N-оксид 2,6-лутидина, 2 — N-оксид 4-метилпиридина (а); 1 — комплекс N-оксида 2,6-лутидина с HCl ; 2 — NaCl (б).

ности. Ее генерация ($W_3=4.5$ эВ) была сопряжена с коротковолновыми π - π^* -переходами. Такие случаи в исследовательской практике довольно редки.

У комплексов N-оксидов пиридина и 2,6-лутидина с HCl реализуется ионная проводимость [52]. Для второго из них была получена диаграмма $\lg \kappa - 1/T$ с "изломом", подобная диаграмме, полученной ранее для NaCl (рис. 14, б). Причиной появления изломов является несовпадение энергий активации парциальных вкладов в электропроводность положительных и отрицательных ионов. Вследствие этого в области низких температур у комплекса преобладала проводимость, обусловленная положительно заряженными ионами, а в области высоких температур — галогенная проводимость. Найденные величины $W_i^{(+)}$ и $W_i^{(-)}$ у комплекса соответственно равны 0.91 и 2.43 эВ, у NaCl — 0.91 и 2.70 эВ.

Подобные результаты были получены для комплексов рассматриваемых оснований с $ZnCl_2$ [36], ZnI_2 [84]. У комплексов с хлористым цинком установление электропроводности после нагревания часто сопровождалось ее прохождением спустя несколько десятков секунд через максимум. Это указывало на заметную долю в протекающем электрическом токе электронного тока и на образование в веществе "поляронов большого радиуса". Рассчитанная подвижность полярона составила при 110 °C $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. По порядку величины это соответствует окружению заряженной (квази)частицы тысячами молекул вещества.

Своеобразно вели себя гидратированные комплексы PuO и его алкилзамещенных с $MnCl_2$ [32]. Для них получали плохо воспроизводимые результаты, что указывало на прохождения систем при нагревании через ряд точек бифуркации. На некоторых диаграммах получали "разрывы" электропроводности, подобные показанному на рис. 15. Для комплексов иода с теми же основаниями была характерна соизмеримость электронной и ионной электропроводностей [30]. Было определено изменение к комплекса 2,6- $C_5H_3NO \cdot I_2$ при плавлении. Ее скачок составил 1.5 порядка.

Наряду с комплексами $MnCl_2$ (рис. 15) "гистерезис" к наблюдался при изучении большинства других рассмотренных в данном разделе соединений с электронной электропроводностью. Причиной этого обычно была рекомбинация носителей зарядов через промежуточные центры, именуемые "ловушками" зарядов. Определялась "глубина" этих ловушек, которая в отдельных случаях превышала 3 эВ. В некоторых опытах проявлялись два меха-

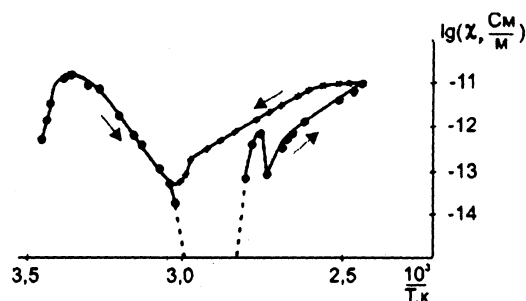


Рис. 15. Зависимость логарифма удельной электропроводности комплекса $2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от обратной температуры.

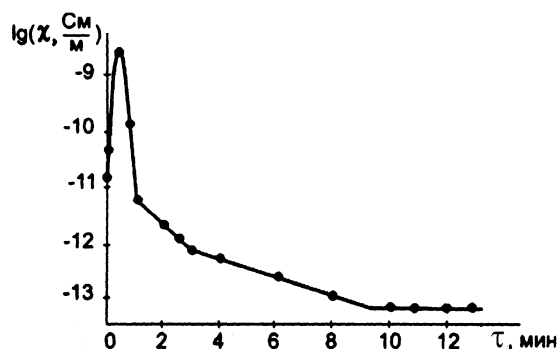


Рис. 16. Зависимость логарифма удельной электропроводности прессованного образца соединения $ZnI_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$ на постоянном токе от времени после его нагревания в течение 5 мин от 19 до 42 °C.

низма термической генерации электронно-дырочных пар, что, как и на рис. 14, б, приводило к появлению "изломов" на диаграммах $\lg \kappa - 1/T$.

Быстрое нагревание образцов соединений, прошедших в равновесие с окружающей средой, часто приводило к обратимому лавинообразному выбросу в них заряженных частиц. На рис. 16 приведен один из примеров. Электропроводность образца увеличилась после нагревания почти на 5 порядков. Последующая рекомбинация носителей зарядов осуществлялась ступенчато, две из протекавших реакций имели нулевой порядок.

РЕЗЮМЕ. Системно розглянуто особливості електронної будови N-оксиду піридину та його алкілзаміщених, їх молекулярні рухи в чистих рідинах і молекулярний стан, здатність до комплексоутворення із протодонорами та кислотами Льюїса, напівпровідникові властивості.

SUMMARY. In view systematically are considered important for biotechnology peculiarities of electronic structure of N-oxide of pyridine and alkyl-substituted, the-

irs molecular motions in pure liquids and molecular state, ability to complex formation with proton-donor and Luyis acids, semiconductivity properties.

1. Карцев В.Г. // Материалы Всесоюз. конф. "Химия и технология пиридинсодержащих пестицидов". -Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1988. -С. 9—44.
2. Химия биорегуляторных процессов / Под ред. В.П. Кухаря, А.И. Луйко. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Scholz M. // J. pract. Chem. -1981. -**323**, № 4. -С. 571—577.
4. Боровиков Ю.Я., Пономаренко С.П., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, вып. 6. -С. 1372—1377.
5. Prezdo V.V., Vaschenko E.V., Prezdo O.V., Puszko A. // J. Molec. Structur. -1988. -**471**, № 1-3. -Р. 127—137.
6. Березин К.В., Нечаев В.В. // Оптика и спектроскопия. -2005. -**99**, № 4. -С. 574—581.
7. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж.Сигала. -М.: Мир, 1980. -Т. 2.
8. Пожарский А.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1979. -№ 9. -С. 1155—1175.
9. Pandler W., Jovanovic M. // Heterocycles. -1982. -**19**, № 1. -Р. 93—109.
10. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 1. -С. 56—62.
11. Турчанинов В.К., Данович Д.К., Ерминов А.Ф., Андриянов М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. -1992. -№ 4. -С. 872—879.
12. Жданов Ю.А., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т., Мазалов А.Н. // Журн. структур. химии. -1978. -**19**, № 5. -С. 779—785.
13. Андреев В.П., Вапиров В.В., Нижник Я.П. и др. // Журн.общ. химии. -2008. -**78**, вып. 5. -С. 830—840.
14. Арбузов Б.А., Николаев А.Д., Ильязова Н.Р. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1981. -№ 4. -С. 790—791.
15. Shaofang Li, Pilcher G. // J. Chem Thermodyn. -1988. -**20**, № 4. -Р. 463—465.
16. Лебедев В.П., Чиронов В.В., Кизин Н.Н., Фаляхов И.Ф. // Изв. РАН. Сер. хим. -1995. -№ 4. -С. 660—662.
17. Acree W.E., Tucker S., Ribeiro S.M.D. et al. // J. Chem. Thermodyn. -1995. -**27**, № 4. -Р. 391—398.
18. Glaser R., Chen G. // Chem. Materials. -1997. -**9**, № 1. -Р. 28—35.
19. Berthier C., Defranceschi M., Lazzeretti P. et al. // J. Molec. Structur. Theochem. -1992. -**254**. -Р. 205—218.
20. Пржедо В.В., Ващенко Е.В., Пржедо О.В. и др. // Журн. общ. химии. -1997. -**67**, вып. 6. -С. 1009—1021.
21. Мамаев В.П., Шкурко О.П. // Изв. СО АН СССР. -1980. -Вып. 1. № 2. -С. 22—37.
22. Rasala D., Gawinecki R. // Bull. Soc. Chim. France. -1991. -№ 2. -Р. 201—206.
23. Dickson F. Baker E. Bently F. // J. inorg. nucl. chem. -1969. -**31**, № 2. -Р. 559—562.
24. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Боровикова Г.С. и др. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 8. -С. 883—888.
25. Puszko A., Wasylina L., Pawelka H., Mokrzan G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1997. -№ 5. -Р. 785—788.
26. Witanowski M., Sicinska W., Biemat S., Webb G. // J. Magn. Res. -1989. -**83**, № 2. -Р. 351—357.
27. Joyeux M., Menard J., Dao Nguen Quy // J. Raman Spectr. -1988. -**19**, № 8. -Р. 499—508.
28. Joyeux M.J., Dao Nguen Quy // Spectrochim. acta. -1988. -**A 44**, № 12. -Р. 1447—1455.
29. Жукова Т.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л., Свердлова О.В. // Журн. орган. химии. -1997. -**33**, № 9. -С. 1390—1394.
30. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, вып. 12. -С. 2048—2055.
31. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. -М.: Госиздат физматлит, 1962.
32. Боровиков Ю.Я., Дульнев П.Г., Пономаренко С.П. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -**71**, вып. 5. -С. 842—847.
33. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. -М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
34. Castel J., Sears P. // J. Chem. Eng. Data. -1974. -№ 4. -Р. 303—305.
35. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2002. -**72**, вып. 11. -С. 1847—1853.
36. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 34—39.
37. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 5. -С. 1026—1033.
38. Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. // Журн. неорган. химии. -1997. -**42**, № 2. -С. 283—286.
39. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Наука, 1985.
40. Damay F., Carretero-Genevriar A., Cousson A. et al. // Acta crystallogr. B. -2006. -**62**, № 4. -Р. 627—633.
41. Stare J., Panek J., Eckert J. et al. // J. Phys. Chem. A. -2008. -**112**, № 7. -Р. 1576—1586.
42. Heineking N., Dreizler H., Endo K., Kamura V. // Z. Naturforsch. -1989. -**A 44**, № 12. -Р. 1196—1200.
43. Heineking N., Caminati W., Di Bernardo S. // Chem. Phys. Lett. -1990. -**171**, № 1-2. -Р. 39—41.
44. Brown R., Burden F., Garland W. // Ibid. -1970. -**7**, № 4. -Р. 461—462.
45. Березин К.В., Костерина Э.К. // Журн. прикл. спектроскопии. -1998. -**65**, № 2. -С. 192—195.
46. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. -2000. -**70**, вып.11. -С. 1915—1919.
47. Huyskens P., Cleuren W., Van Brabant-Govaerts H., Vuyleteve M. // J. Phys. Chem. -1980. -**84**, № 21. -Р. 2740—2748.
48. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
49. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 966—971.

50. *Hadzi D.* // J. Chem. Soc. -1962. -№ 10. -P. 5128—5138.
51. *Hadzi D., Smerkoly R.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. Pt I. -1976. -72, № 5. -P. 1188—1191.
52. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П. и др.* // Журн. общ. химии. -1998. -68, вып. 8. -С. 1332—1337.
53. *Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 9. -С. 7—11.
54. *Makowski M., Liwo A., Wrobel R., Chmurzynski L.* // J. Phys. Chem. -1999. -103, № 50. -P. 11104—11108.
55. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. и др.* // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 11—12. -С. 86—90.
56. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е.* // Вопросы химии и хим.технологии. -2009. -№ 2. -С. 49—52.
57. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С.и др.* // Журн.общ. химии. -1993. -63, вып. 8. -С. 1872—1877.
58. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 11. -С. 47—50.
59. *Chmurzynski L., Liwo A.* // Z. Naturforsch. -1990. -B 45, № 5. -P. 717—720.
60. *Wawrzynow A., Sokolowski K., Chmurzynski L., Liwo A.* // J. Molec. Structur. -1988. -174. -P. 235—240.
61. *Augustin-Novacka D., Chmurzynski L.* // Lectures address on 16 Congress of Polish chem. soc.,Vrotslav, 1998.
62. *Jaffe H., Doak G.* // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -77, № 17. -P. 4441—4444.
63. *Nelson J., Carvey R., Ragsdale R.* // J. Heterocycl. Chem. -1967. -4, № 4. -P. 591—597.
64. *Fisher A., Gallowan W., Vaughan J.* // J. Chem. Soc. -1964. -Pt 4. -P. 3591—3599.
65. *Nelson J., Nathan L., Radsdale R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -90, № 21.-P. 5754—5757.
66. *Hamaya T.* // J. Chem. Soc. Japan. -1997. -№ 10. -P. 712—716 (по РЖХим 15Б388-1998).
67. *Ikohoon Lee, Chang Kon Kim, In Suk Han et al.* // J. Phys. B. -1999. -103, № 34. -P. 7302—7307.
68. *Mishima M., Terasaki T., Fujio M., Tsuno Y.* // Chem. Lett. -1992. - № 6. -P. 1081—1084.
69. *Chmurzynski L., Liwo A., Tempczyk A.* // Z. Naturforsch. -1989. -B 44, № 10. -P. 1263—1270.
70. *Dega-Szafran Z., Kania A., Novak-Wydra S., Szafran M.* // J. Chem. Res (S). -1994. -№ 12. -P. 460—461.
71. *Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др.* Бионеорганическая химия защиты растений. -Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. гортипографии, 1991.
72. *Стьюпер Э., Брюггер У., Джурс П.* Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности. -М.: Мир, 1982.
73. *Uruska I., Koschmidder M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II.- 1987. -№ 12. -P. 1713—1715.
74. *Андреев В.П., Рыжиков А.В., Морозов А.К. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 6. -С. 760—773.
75. *Kida S., Quagliano J.V.,Walmsley J.A.,Tyree S.V.* // Spectrochim acta. -1963. -19, № 1. -P. 189—199.
76. *Michelson S., Radsdall R.* // Inorg. Chem. -1970. -9, № 12. -P. 2718—2721.
77. *Wilkins C., Haendler H.* // J. Chem. Soc. -1965. -№ 5. -P. 3174—3179.
78. *Kawasaki Y., Hori M., Uenaka K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1967. -40, № 11.-P. 2463—2467.
79. *Blom C., Penfold B., Robinson W.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 6. -P. 913—917.
80. *Рыжиков А.В., Андреев В.П.* // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 1. -С. 133—136.
81. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н.* // Вопр. химии и хим. технологии. -2008. -№ 2. -С. 30—33.
82. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 75—80.
83. *Гутман Ф., Лойонс Л.* Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
84. *Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др.* // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
85. *Yamada H., Yamamoto V.* // Surf. Sci. -1983. -134, № 1. -P. 71—90.
86. *Kishi K., Ikeda S.* // J. Phys. Chem. -1969. -73, № 8. -P. 2559—2564.
87. *Kubota I.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -87, № 3. -P. 458—468.
88. *Kulevsky N., Severson R.G.* // J. Phys. Chem. -1971. -75, № 16. -P. 2504—2506.
89. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Дульнев П.Г. и др.* // Журн. общ. химии. -1993. -63, вып. 10. -С. 2212—2319.
90. *Боровиков Ю.Я., Маковецкий В.П., Боровикова Г.С. и др.* // Там же. -1994. -64, вып. 12. -С. 2026—2031.

И.В. Короткова, Т.В. Сахно, Ю.Э. Сахно, И.К. Дробитько

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АНИОН-РАДИКАЛОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

Представлены результаты квантово-химических расчетов энергетических характеристик молекул фторсодержащих иминов и их анион-радикалов, участвующих в реакциях электрохимического карбоксилирования с получением фторсодержащих аминокислот. Сопоставлены экспериментальные данные по выходам соответствующих аминокислот и рассчитаны величины энергий образования анион-радикалов (АР) иминов, плотности зарядов на реакционных фрагментах молекул и АР. В качестве показателя степени делокализации электронной плотности использовали распределение спиновой плотности по атомам в анион-радикалах.

ВВЕДЕНИЕ. Фторсодержащие аминокислоты, в числе которых производные N-фенилфенилглицина, в настоящее время рассматривают как один из наиболее перспективных классов низкомолекулярных биорегуляторов, тем не менее они остаются мало изученными, что связано с трудностью их получения. Интерес к ним обусловлен не только биологической активностью самих аминокислот, но и возможностью их включения в более сложные молекулы пептидов или белков [1]. Их широкое использование в медицине, фармакологии и других областях привлекает значительное внимание исследователей [2, 3]. Наличие атомов фтора значительным образом влияет на кислотно-основные свойства функциональных групп аминокислот, придает им способность к образованию водородных связей F...H, увеличивает липофильность молекул аминокислот [4, 5]. Для детального изучения биологического действия фторсодержащих аминокислот необходимы оптически чистые формы этих соединений, что подчеркивает актуальность поиска удобных методов синтеза этих соединений.

В работах [6, 7] показана возможность получения фторсодержащих производных N-фенилфенилглицина с использованием процесса электрохимического карбоксилирования соответствующих фторсодержащих иминов. Промежуточными частицами при этом являются образующиеся при захвате электрона анион-радикалы. Анион-радикалы являются крайне реакционноспособными частицами и могут вступать в различные превращения, приводящие к снижению выхода аминокислот, в частности, взаимодействовать с исходным имином или между собой с образованием димеров. Возможность образования подобных димеров

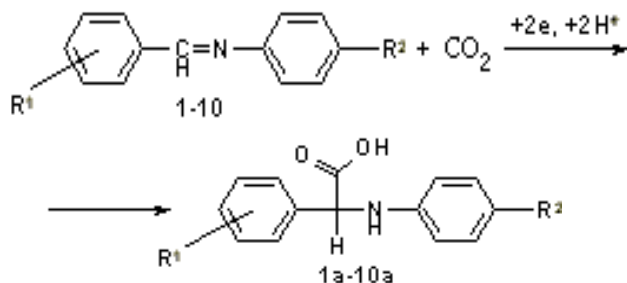
ранее была показана для ряда иминов, не содержащих атом фтора [8]. Достаточно высокие скорости протекания обоих процессов (взаимодействия анион-радикала с исходным имином, $k=10^2\text{—}10^5$ л/моль·с или димеризация двух анион-радикалов, $k=10\text{—}10^4$ л/моль·с), существенно ограничивают их исследование экспериментальными методами, что стимулирует работы по изучению строения и реакционной способности таких частиц с помощью квантово-химических методов. Авторами работы [6] показано, что при добавлении в раствор имиона диоксида углерода наблюдаются изменения, которые связывают с взаимодействием АР имиона с молекулой CO_2 , приводящие к образованию соответствующей аминокислоты. Поскольку CO_2 является более сильным электрофилом, чем имин, реакция карбоксилирования должна доминировать над образованием димера.

В связи с этим изучение электронной и геометрической структуры иминов и их АР необходимо для лучшего понимания полученных экспериментально закономерностей и возможного прогнозирования их фотофизических свойств. В настоящей работе с целью изучения реакционной способности некоторых фторсодержащих иминов и их анион-радикалов выполнены расчеты энергий образования анион-радикалов, проведен анализ структуры молекулярных орбиталей, заполняемых при возбуждении, и влияние типа заполненной МО на геометрические и зарядовые характеристики методом Хартри–Фока, так как этот метод чаще всего применяется при изучении систем как с открытыми, так и с закрытыми электронными оболочками. Результаты квантово-химических расчетов фторсодержащих иминов позволяют оценить стабильность их АР, которая с большой

вероятностью коррелирует с их реакционной способностью. Таким образом, была поставлена задача — сопоставить данные квантово-химических расчетов с экспериментальными данными по препаративному карбоксилированию в модельных системах [6].

Для проведения расчетов энергий образования и распределения плотности заряда в молекулах, радикалах и анион-радикалах использовали программный пакет HyperChem. Расчеты нейтральных иминов проводили полуэмпирическим методом AM1, используя в качестве приближения неограниченный метод Хартри–Фока, применимость которого для описания фотохимической активности ряда гетероароматических молекул показана в работах [9, 10].

В качестве объектов были использованы имины, содержащие атомы фтора в различных положениях в бензильном фрагменте (1–3), а также имины, имеющие атом фтора в пара-положении бензильного фрагмента и электронодонорные (4, 5) или электроноакцепторные (6–10) заместители в фенильном фрагменте:



- 1: R₁ = пара-F, R₂ = H; 6: R₁ = пара-F, R₂ = F;
 2: R₁ = мета-F, R₂ = H; 7: R₁ = пара-F, R₂ = Cl;
 3: R₁ = орто-F, R₂ = H; 8: R₁ = пара-F, R₂ = Br;
 4: R₁ = пара-F; R₂ = OCH₃; 9: R₁ = пара-F, R₂ = CF₃;
 5: R₁ = пара-F; R₂ = CH₃; 10: R₁ = пара-F, R₂ = COOEt.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно полученным в работе [6] экспериментальным данным, выход аминокислоты в результате карбоксилирования исходной модельной системы — незамещенного ими́на (R₁=R₂=H) составляет 84 %. Наличие атома фтора в мета-положении ими́на 2 не влияет на выход соответствующей аминокислоты (85 %), тогда как при введении атома фтора в пара- (имин 1) или орто- (имин 3) положения бензильного фрагмента иминов выход соответствующих аминокислот 1а снижается до 47 %, а 3а — до 44 %. Авторы полагают, что увеличение устойчи-

Т а б л и ц а 1

Квантово-химические расчеты энергий образования модельных соединений

Модельные соединения	$E_{\text{мол}}$	E_{AP}	ΔE	γ
	ккал/моль			
1	52932.7	52855.8	76.9	47
2	52932.6	52887.9	44.7	85
3	52919.1	52854.0	65.1	44
4	63130.0	63117.0	13.0	28
5	56385.4	56294.1	91.3	54
6	62726.4	62685.1	41.3	46
7	59884.7	59848.5	36.2	39
8	60709.9	60693.1	16.8	15
9	85792.9	85772.3	20.6	30
10	75368.6	75353.9	14.7	27

П р и м е ч а н и е. γ — выход аминокислоты в реакции электрохимического карбоксилирования.

вости анион-радикала ими́на уменьшает вероятность его димеризации, что способствует преимущественному протеканию процесса по пути карбоксилирования AP иминов. Учитывая энергию образования AP из соответствующей молекулы ими́на, можно провести корреляцию между величиной выхода аминокислот (γ) и стабильностью образующегося анион-радикала (ΔE).

В табл. 1 представлены величины энергии образования молекул иминов ($E_{\text{мол}}$) и их анион-радикалов (E_{AP}), полученных методом AM1. Как видно из данных табл. 1, AP иминов 1–3, 5, 6 обладают большей стабильностью (ΔE) и соответствующие аминокислоты образуются с большими выходами (>44 %). В случае иминов 8–10 образующиеся анион-радикалы менее стабильны в данных условиях и производные их аминокислот (4а, 7а–10а) образуются с низкими выходами (39–15 %).

Представляет интерес исследование природы заместителей на выход соответствующих аминокислот в процессе электрохимического карбоксилирования модельных иминов. Влияние заместителей на физико-химические свойства ионов и молекул с существенно неоднородным зарядовым распределением, как правило, характеризуют с помощью различных наборов σ -гамметовских констант. В случае свободных радикалов применение этих шкал не всегда эффективно, и для описания эффектов заместителей было предложено порядка

10 специальных “радикальных” шкал заместителей [11—13]. Установлено, что альтернантные радикалы (например, бензильного типа) могут быть стабилизированы независимо от типа введенного заместителя как электронодонорными, так и электроноакцепторными группами, что проявляется в увеличении спиновой делокализации по сравнению с незамещенными системами [14].

Авторы работы [6] исследовали влияние природы различных заместителей как в бензильном, так и в фенильном фрагменте иминов на выходы соответствующих фторсодержащих аминокислот. Полагают, что в общем случае просматривается тенденция к уменьшению выхода аминокислот с введением электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро как бензильного, так и фенильных фрагментов молекул иминов, которые находятся в прямом сопряжении с реакционным центром (атомом углерода $>C=N-$ связи), по которому происходит карбоксилирование. Наблюдаемое снижение выхода может быть связано с уменьшением электронной плотности на атоме углерода и его реакционной способности вследствие уменьшения нуклеофильных свойств при взаимодействии анион-радикала имиона с CO_2 [6].

Нами было рассмотрено распределение π -электронной плотности на атомах углерода и азота $>C=N-$ фрагмента в имионах 6–10, содержащих электроноакцепторные заместители в фенильном фрагменте. Результаты расчета представлены в табл. 2. Имины расположены в порядке возрастания эффективности выхода соответствующих аминокислот. Как показывает расчет, последовательное снижение выхода аминокислот (γ) в ряду: имин 6 ($\gamma=46\%$)—имин 7 ($\gamma=39\%$)—имин 8 ($\gamma=15\%$), по-видимому, следует связывать с заменой в фенильном фрагменте имиона атома фтора на хлор и бром соответственно. Анализ распределения электронной плотности на атомах реакционного фрагмента $>C=N-$ в этих молекулах показывает, что наблюдаемые изменения сопровождаются уменьшением электронной плотности на атоме углерода и увеличением на атоме азота: имин 6 ($qC=-0.277$ и $qN=0.087$), имин 7 ($qC=-0.082$ и $qN=-0.192$), имин 8 ($qC=-0.065$ и $qN=-0.276$).

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что основное изменение электронной плотности наблюдается на атоме азота, уменьшение которой сопровождается увеличением эффективности выхода аминокислоты. Четкой корреляционной зависимости изменения электронной плотности на

Т а б л и ц а 2

Распределение π -электронной плотности на атомах углерода и азота $>C=N-$ фрагмента в имионах с электроноакцепторными заместителями

Имин	Выход аминокислоты, %	ΔE , эВ	qC	qN
8	15	16.8	-0.065	-0.276
10	27	14.7	-0.110	-0.270
9	30	20.6	-0.101	-0.246
7	39	36.2	-0.082	-0.192
6	46	41.3	-0.277	0.087

атоме углерода и эффективности выхода аминокислот не наблюдается.

Ранее для комплексов с α -диимидами было установлено, что многие их свойства в возбужденных состояниях изменяются в соответствии с так называемым правилом энергетического интервала, то есть в первую очередь определяются разностью энергий основного и возбужденного состояния. Кроме того, предполагалась зависимость изменений длин связей и валентных углов в лигандах от распределения электронной плотности на орбитали лиганда, принимающей электрон с центрального атома. Приход электрона на π^* - или σ^* -орбиталь имиона вызывает изменение геометрической структуры молекулы. Установлено, что наибольшие изменения геометрии происходят в тех фрагментах иминов, на которых в АР сосредоточена спиновая плотность, воздействие которой на изменение соответствующих геометрических параметров определяется узловой структурой орбитали [15]. Именно по распределению спиновой плотности можно непосредственно судить о степени делокализации электрона по π -электронной системе имиона.

Таким образом, изменяя конформацию имиона, можно найти такую резонансную форму, в которой спиновая плотность на исследуемом фрагменте будет максимальной. Нами были рассмотрены три резонансные формы для исходного незамещенного имиона и иминов с атомами фтора в различных положениях в бензильном фрагменте (1–3). Резонансные формы иминов отличались наличием или отсутствием сопряжения с предполагаемым реакционным фрагментом $>C=N-$. Произведен оценочный расчет (с оптимизацией геометрии) для структур с торсионным углом 0°

(плоская молекула) и 90° (I – поворот фенильного фрагмента, при котором сопряжение не нарушено; II – поворот бензильного фрагмента, сопряжение $s > C=N-$ отсутствует).

В ряду исходная молекула (незамещенный имин)—имины 1—3 общая энергия резонансных форм молекул отличается на 0.13 и 1.25 эВ, 1.52 и 0.36, 1.28 и 0.37 эВ, а для имина 3 более стабильной является форма молекулы с перпендикулярно повернутым фенильным кольцом, и энергии этих форм отличаются на 1.96 и 2.13 эВ. В наших исследованиях определены энергия низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), распределение π -заряда на фрагменте $>C=N-$ в исходных молекулах иминов, а также распределение полной π -электронной плотности и спиновой плотности на этой связи в АР. Установлено, что в основном состоянии АР иминов 3,4,6–8,10, а также в исходном незамещенном имине, НВМО является орбиталью σ -типа с энергией 1.63, 1.77, –1.2, –1.99, –2.9, 2.83 эВ соответственно. Энергия НВМО в молекулах данных иминов практически одинакова и составляет –10.4 эВ. Изменения положения ВЗМО и НВМО в основном состоянии данных АР (иминов 3,4,6–8,10) практически не наблюдается и потому энергетическая щель составляет: –4.39, 5.11, –4.48, –5.11, –5.75, 4.19, 3.99 эВ, что хорошо соответствует выходам продуктов реакции.

В основном состоянии АР иминов 1,2,5,9 НВМО представляет собой орбиталь π -типа, которая состоит в интересующей нас области фрагмента $>C=N-$ из атомных орбиталей (АО) P_z -типа атома азота и углерода. В табл. 3 приведены данные по распределению электронной (q) и спиновой (σ) плотности на исследуемом фрагменте в указанных АР.

Как видно из представленных данных, электронная плотность сосредоточена на атоме азота во всех АР, кроме 5. В то же время спиновая заселенность во всех АР смещена на атом углерода. Суммарная спиновая заселенность $\Sigma \sigma(C) + \sigma(N)$ на данном фрагменте во всех АР более 40 %, что хорошо коррелирует с величинами эффективности выхода аминокислот.

ВЫВОДЫ. Таким образом, изучено влияние электронного строения иминов на процессы электрохимического карбоксилирования. Показано, что рост стабильности анион-радикалов иминов ведет к уменьшению вероятности димеризации анион-радикалов и увеличению выходов аминокислот. Анализ электронного строения иминов позволяет

Т а б л и ц а 3

Распределение электронной ($q(C)$, $q(N)$ и спиновой ($\sigma(C)$, $\sigma(N)$) заселенности на фрагменте $>C=N-$ в АР иминов 1, 2, 5, 9

Заселенность	1	2	5	9
$q(C)$	–0.019	0.231	–0.482	0.348
$q(N)$	–0.312	–0.483	0.473	–0.102
$\sigma(C)$	0.222	0.380	0.372	0.221
$\sigma(N)$	0.185	0.309	0.109	0.182
$\Sigma \sigma(C) + \sigma(N)$, %	41	69	48	40
Выход (γ), %	47	85	54	30

до проведения препаративного карбоксилирования оценить выходы соответствующих N-фенилфенилглицинов. На основе корреляционных зависимостей сделаны выводы о реакционной способности иминов в реакциях электрохимического карбоксилирования, которые соответствуют полученным авторами [6] экспериментальным данным. Установлена линейная корреляция между величинами выходов аминокислот и электронными плотностями на соответствующих атомах. Показано, что большее значение π - и общей электронной плотности наблюдается у атома азота, тем самым $>C=N-$ двойная связь является вероятным центром для электрофильной атаки у азота и нуклеофильной у углерода.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати квантово-хімічних розрахунків енергетичних характеристик молекул імінів та їхніх аніон-радикалів, що приймають участь у реакціях електрохімічного карбоксилювання з утворенням фторовмісних амінокислот. Порівняно експериментальні дані щодо виходів відповідних амінокислот і розраховані величини енергій утворення аніон-радикалів (АР) імінів, густини зарядів на реакційних фрагментах молекул і АР. Як показник ступеня делокалізації електронної густини використовували розподіл спінової густини по атомах в аніон-радикалах.

SUMMARY. The paper presents the results of quantum-chemical investigation of energy characteristics of imines molecule and their anion-radicals, which take place in reactions of electrochemical carboxylation and due to formation of fluorine-containing amino acids. The experimental results where the value of appropriate amino acids produced was compared with theoretically calculated results such as: the energy formation of anion radicals (AR) imines, the charge density on the reactive fragments of molecules and AR. As an indicator of the degree of

delocalization of electron density using the spin density distribution of atoms in the anion radicals.

1. Molteni V., Penzotti J., Wilson D.M. et al. // J. Med. Chem. -2004. -**47**. -P. 2426—2429.
2. Солохонок В.А., Галаев И.Ю., Шишкіна И.П. и др. // Биоорганическая химия. -1993. -**19**, № 4. -С. 467—472.
3. Kukhar' V.P., Soloshonok V.A. Fluorine-containing Amino Acids: Synthesis and Properties.- Chichester: John Wiley and Sons, 1995.
4. Smart B.E. // J. Fluorine Chem. -2001. -**109**. -P. 3—11.
5. Ismail F.M.D. // Ibid. -2002. -**118**. -P. 27—33.
6. Koshechko V.G., Titov V.E., Bondarenko V.N., Pokhodenko V.D. // Ibid. -2008. -**29**. -P. 701—706.
7. Титов В.Е., Бондаренко В.М., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**,

№ 5. -С. 271—277.

8. Hess U., Thiele R. // J. f. prakt. Chemie. Band. -1982. -Ht 3. -S. 385—399.
9. Короткова И.В., Сахно Т.В. // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 1. -С. 83—86.
10. Короткова И.В., Сахно Т.В. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 11—12. -С. 82—86.
11. Dust J.M., Arnold D.R. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -**105**. -P. 1221—1227.
12. Bordwell F. G., Bausch M.J. // Ibid. -1986. -**108**. -P. 1979—1985.
13. Adam W., Harrer H.M., Kita F., Nau W.M. // Pure and Appl. Chem. -1997. -**69**, № 1. -P. 91—96.
14. Высоцкий Ю.Б., Брянцев В.С. // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 6. -С. 337—340.
15. Любимова О.О., Барановский В.И. // Журн. структур. химии. -2003. -**44**, № 5. -С. 796—804.

Полтавское отделение Академии наук технологической кибернетики Украины

Поступила 14.07.2010

УДК 543.51; 547.022; 547.458

В.В. Бойко, С.В. Рябов, В.І. Бортницький, Т.В. Дмитрієва, С.М. Кобилінський,
В.В. Осташко, Ю.Ю. Керча**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ
ТА ХЛОРИДУ ТРИМЕЛІТОВОГО АНГІДРИДУ**

Методом піролітичної мас-спектроскопії досліджено особливості структурної будови похідних на основі β -циклодекстрину (β -ЦД) і хлориду тримелітового ангідриду (ХТМА). Показано, що при синтезі β -циклодекстринвмісних полімерів і ХТМА, імовірно, відбуваються три паралельних процеси: утворення естерів циклодекстрину, які дають поперечні зшивки, та вільних карбоксильних груп; приєднання частини молекул ХТМА до верхнього вінцю ЦД з подальшим розкриттям ангідридного циклу під дією залишкової вологи, а також включення частини молекул ХТМА у порожнину β -ЦД по типу комплексів включення.

ВСТУП. Інтенсифікація виробництва сучасною промисловістю та сільським господарством товарів різного призначення зумовила виникнення екологічних проблем через збільшення викидів органічних сполук та солей важких металів (зокрема, кадмію, свинцю, міді, ртуті тощо) у ґрунт та атмосферу. В зв'язку з цим останнім часом приділяється значна увага проблемам вилучення з навколишнього середовища шкідливих речовин за допомогою сорбентів. Існує ціла низка сорбентів, які випускаються промисловістю, однак багато з них вже не задовольняють сучасним вимогам. Тому проблема розробки нових ефективних і універсальних сорбентів залишається актуальною. Нині проводиться велика кількість досліджень в області розробки сорбентів, зокрема, на основі циклодекстринів (ЦД), зшитих різноманітними зшиваючими агентами [1—4]. Найчастіше при синтезі зшитих циклодекстринвмісних полімерів, які є нерозчинними у воді, використовуються диізоціанати та епіхлоргідрин [5—9]. Вивчення умов реакцій між ЦД та диангідрідами описано у роботах [10—13], де автори використали піромелітовий та 1,4,5,8-нафталін диангідріди і дослідили сорбційні властивості одержаних зшитих полімерів.

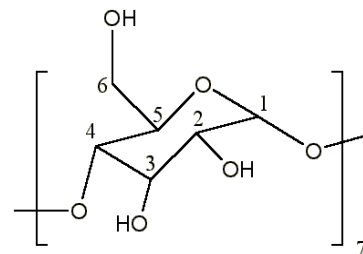
Кількість робіт, присвячена дослідженню таким систем, як циклодекстрин—хлорид тримелітового ангідриду є досить малочисельною. Між тим ця тематика є перспективною і цікавою, оскільки похідні циклодекстринів, зшиті хлоридом тримелітового ангідриду, можуть мати ефективні сорбційні властивості по відношенню до іонів різних металів, оскільки вони міститимуть карбоксильні гру-

пи, які додатково сприятимуть зв'язуванню іонів.

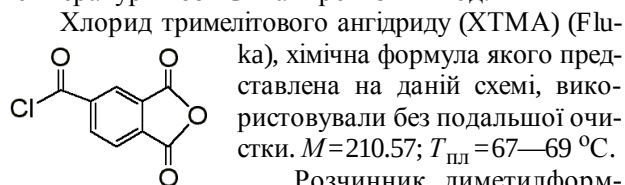
Відомо, що дослідження теплофізичних властивостей полімерів, зокрема їх термічної деструкції, може сприяти встановленню молекулярної будови полімерів, зокрема, послідовності розташування елементарних ланок або мономерних одиниць та бічних груп у ланцюзі макромолекули, характеру кінцевих груп полімерного ланцюга та поперечних зв'язків між ланцюгами [14, 15]. Окрім того, такі дослідження допомагають визначити: ступінь міцності зв'язків, що існують між структурними одиницями полімеру, механізм та кінетику їх розкладу, вплив часу, температури та інших параметрів на швидкість деструкції, склад продуктів деструкції.

Таким чином, метою представленої нами роботи було дослідження особливостей структурної будови похідних на основі β -циклодекстрину та хлориду тримелітового ангідриду (β -ЦД-ХТМА) при різних мольних співвідношеннях вихідних компонентів з використанням методу термічної деструкції (піролітичної мас-спектроскопії, ПМС).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. β -циклодекстрин (β -ЦД) (фірма Fluka) — циклічний олігосахарид, який складається з 7 D-глюкопіранозних ланок, з'єднаних 1,4-глюкозидними зв'язками. Молекулярна маса (M) його мономерного фрагменту ($C_6H_{10}O_5$) (див. схему) дорівнює 162. β -циклодекстрин сушили у вакуумі при



температурі 100 °С на протязі 12 год.



Розчинник диметилформамід (ДМФА) спочатку сушили, а потім дистильовали за стандартною методикою.

Синтез β -ЦД-ХТМА-полімерів проводили по видозміненій нами методиці з використанням β -ЦД та ХТМА у різних мольних співвідношеннях (від 1:6 до 1:10) у розчині ДМФА.

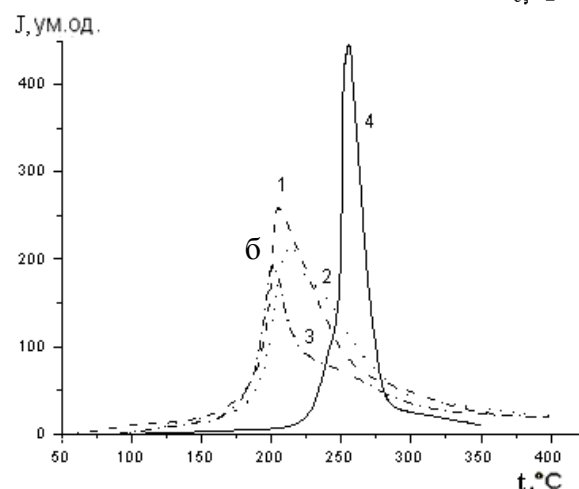
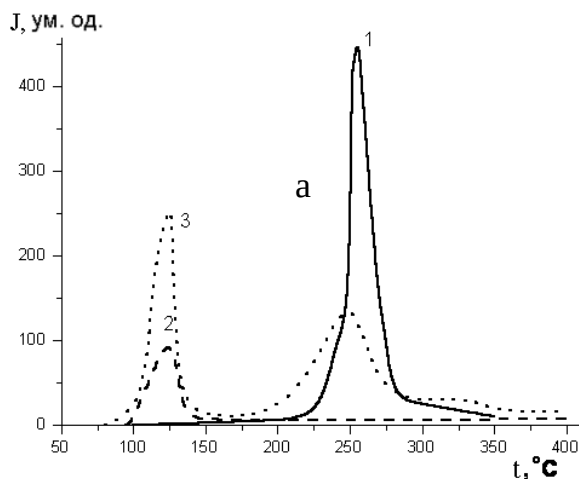
Паралельно досліджували фізичну (механічну) суміш β -ЦД та ХТМА у співвідношенні 1:8.

Усі досліджувані об'єкти вивчали методом піролітичної мас-спектроскопії (ПМС), який дозволяє оцінити структурні особливості полімерних молекул за складом продуктів їх термодеструкції під впливом підвищених температур [14, 15].

Дослідження проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1—4000 у відповідності з методикою, описаною в роботі [16]. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів вивчення виконували за допомогою комп'ютерної програми, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції об'єктів (загальний іонний струм (J), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків при різних температурах. Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. На рисунку наведені термограми питомої інтенсивності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції при піролізі вихідних речовин: β -ЦД (крива 1) та хлориду тримелітового ангідриду (крива 2). Як свідчать результати аналізу наведених термограм, терморозклад β -ЦД відбувається у вузькому температурному діапазоні (50 °С) в межах 230—280 °С з максимальним виділенням значної кількості летких компонентів при 255 °С ($J=450$ ум.од.; $K=86$ од. при 260 °С (табл. 1). Найбільш інтенсивним іонним фрагментом у



Температурна залежність загального іонного струму (J) виділення летких продуктів термодеструкції: *a* — β -ЦД (1); ХТМА (2); суміші β -ЦД з ХТМА (1:8) (3); *б* — β -ЦД—ХТМА (1:6) (1); β -ЦД—ХТМА (1:8) (2); β -ЦД—ХТМА (1:10) (3); β -ЦД (4).

мас-спектрі β -ЦД, знятому при температурі 260 °С, є вода ($m/z=18$), далі за інтенсивністю реєструються леткі компоненти, що утворюються при розриві мономерного — глюкопіранозного кільця (схема 1) з m/z 60 ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$) та m/z 73 ($\text{CH}-\text{CHOHCHOH}$) (табл. 2). Фрагментами глюкопіранозного кільця за відніманням двох або однієї молекули води, відповідно, є леткі з m/z 126 та m/z 144. Останній є найбільшим за молекулярною масою іонним фрагментом, що реєструється в мас-спектрі β -ЦД.

Як видно з рисунку, *a* (крива 2), ХТМА повністю розкладається в інтервалі температур від 100 до 132 °С з максимумом виділення газоподібних компонентів при 128 °С, при цьому показ-

Т а б л и ц я 1

Температура розкладання (T), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (K) при піролізі β -циклодекстрину, хлориду тримелітового ангідриду, суміші β -ЦД з ХТМА (1:8) та похідних β -ЦД з ХТМА

Об'єкт дослідження	T , °C	J , ум. од.	K , од.
β -ЦД	250	130	69
	255	450	—
	260	270	86
ХТМА	128	134	23
β -ЦД—ХТМА (1:8)	127	254	35
фізична суміш	250	184	61
β -ЦД—ХТМА (1:8)	120	7	10
	216	214	84
	240	158	77
	300	42	26
β -ЦД—ХТМА (1:6)	120	12	12
	200	162	86
	207	264	88
	250	73	58
β -ЦД—ХТМА (1:10)	120	6	2
	201	194	—
	207	167	41
	250	77	20

ник загального іонного струму при даній температурі становить 134 ум.од. (табл. 1). Починаючи з 149 і до 400 °C цей показник залишається незмінним у межах 6—8 ум.од. Характерними іонними фрагментами в мас-спектрі цієї речовини є хлорвмісні компоненти ($m/z = 36, 37, 38$), а також леткі з $m/z 75, 102$ та 175, які відсутні в мас-спектрі β -ЦД (табл. 2). Останній, між іншим, відповідає молекулі ХТМА без атома хлору.

Термограма фізичної суміші β -ЦД з ХТМА (рисунк, а, крива 3) характеризується наявністю двох піків виділення летких компонентів з максимумами при температурі 127 та 250 °C, тобто при температурах максимального терморозкладу вихідних речовин, з відповідними показниками загального іонного струму (J) 254 та 184 ум.од. (табл. 1). При чому на першій стадії утворюється весь діапазон газоподібних продуктів, характерних для мас-спектра ХТМА, в тому числі хлорвмісні продукти з $m/z 36, 37, 38$, а також леткі з $m/z 75, 102$ та 175 (табл. 3). У мас-спектрі другої стадії реєструються всі іонні фрагменти, що належать до мас-спектра β -ЦД, а також деякі леткі, характерні для ХТМА,

але з інтенсивністю значно меншою, ніж на першій стадії терморозкладу суміші. Таким чином, отримані результати чітко вказують на наявність у суміші β -ЦД та ХТМА двох окремих речовин.

У той же час термодеструкція похідних β -ЦД-ХТМА незалежно від співвідношення компонентів, взятих при їх синтезі, відбувається в одну стадію (рисунк, б, криві 1–3). Цей факт підтверджує те, що одержані нами похідні β -ЦД-ХТМА не є сумішшю двох окремих речовин. Як видно з рисунку, б висхідні ділянки термограм всіх одержа-

Т а б л и ц я 2

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (I) в мас-спектрах при піролізі β -ЦД та хлориду тримелітового ангідриду

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум.од.	
		β -ЦД, 260 °C	ХТМА, 128 °C
15	CH_3^-	4.545	—
17	OH^-	7.806	0.083
18	H_2O	24.906	0.957
27	C_2H_3	3.152	—
28	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$	4.739	0.312
29	$-\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	9.136	—
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	6.355	—
32	CH_3OH	0.997	—
36	HCl	—	1.269
37	$\text{HCl} + \text{H}$	—	0.608
38	$\text{HCl} + 2\text{H}$	—	0.884
39	C_3H_3	1.062	—
41	C_3H_5	2.354	—
42	C_3H_6	3.246	—
43	$\text{C}_3\text{H}_7; \text{CH}_2\text{CHO}$	3.250	—
44	$\text{CO}_2; \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{CHOH}$	7.301	0.104
45	$\text{CH}_3\text{CHOH}, -\text{COOH}$	3.132	—
57	C_4H_9	6.398	—
60	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	11.449	—
73	CHCHOHCHOH	5.443	—
74	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{C}_6\text{H}_2$	1.056	0.499
75	C_6H_3	—	0.756
102	$\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}$	—	0.455
126	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.546	—
144	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$	0.576	—
175	$\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_3$	—	0.960

Т а б л и ц я 3

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі суміші β-ЦД з ХТМА та похідних при різних співвідношеннях

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , ум.од.							
		β-ЦД—ХТМА (1:8), фізична суміш		β-ЦД—ХТМА (1:8)		β-ЦД—ХТМА (1:6)		β-ЦД—ХТМА (1:10)	
		127 °C	250 °C	120 °C	216 °C	120 °C	207 °C	120 °C	207 °C
15	CH ₃ ⁺	—	1.921	0.043	1.160	—	1.198	—	0.376
17	OH ⁺	0.334	2.721	0.536	7.654	0.805	10.92	0.254	2.569
18	H ₂ O	1.856	11.788	2.504	27.11	3.979	28.99	1.567	12.06
27	C ₂ H ₃ ⁺	—	1.268	—	1.266	—	1.269	—	0.288
28	CO, C ₂ H ₄	0.738	0.783	—	2.007	—	2.434	—	0.460
29	—C ₂ H ₅ , CHO	—	0.943	0.200	1.250	—	1.721	—	0.233
31	—CH ₂ OH	—	2.411	0.151	0.586	—	0.789	—	—
32	CH ₃ OH	—	0.288	—	0.198	—	0.095	—	—
36	HCl	2.469	0.810	—	2.600	—	1.280	—	0.839
37	HCl + H	1.229	—	—	0.426	—	0.520	—	0.072
38	HCl + 2H	1.073	0.552	—	1.183	—	0.592	—	0.244
39	C ₃ H ₃	—	0.750	—	1.145	—	1.502	—	0.226
41	C ₃ H ₅	0.232	1.116	0.027	1.237	0.152	1.433	—	0.227
42	C ₃ H ₆	—	1.056	—	1.033	—	1.093	—	0.102
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	—	2.219	0.159	2.214	0.155	2.339	—	0.634
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0.298	2.026	0.128	2.767	0.146	4.014	—	1.038
45	CH ₃ CHOH, —COOH	—	0.761	0.086	0.516	—	0.695	—	0.070
55	C ₄ H ₇	—	0.915	—	1.176	—	1.126	—	0.337
57	C ₄ H ₉	—	2.010	—	0.511	0.221	0.566	—	—
60	C ₃ H ₇ OH; CH ₃ COOH, O=CH—CH ₂ OH	—	3.562	—	0.461	—	0.516	—	—
73	HOCCCH ₂ CHOH	—	1.608	—	0.402	—	0.474	—	0.022
74	C ₄ H ₁₀ O, C ₆ H ₂	1.728	0.294	—	0.915	—	1.211	—	0.302
75	C ₆ H ₃	2.538	—	—	0.977	—	1.320	—	0.353
102	C ₆ H ₂ CO	1.911	0.090	—	0.331	—	0.518	—	0.081
126	C ₆ H ₁₀ O ₅ — 2H ₂ O	—	0.243	—	1.393	—	1.550	—	0.381
144	C ₆ H ₁₀ O ₅ — H ₂ O	—	0.142	—	0.091	—	0.074	—	—
175	C ₉ O ₄ H ₃	3.912	—	—	0.092	—	0.138	—	—

них нами похідних β-ЦД-ХТМА майже співпадають і паралельні висхідній ділянці термограми β-ЦД (крива 4), що може свідчити про однакову швидкість термодеструкції на початковому етапі. В той же час початок термодеструкції похідних починається на 75 °C раніше, ніж вихідного β-ЦД. З іншого боку, температурний діапазон руйнування полімерних молекул похідних розширюється у порівнянні з молекулами β-ЦД, і вже починаючи з 280 °C, як видно з рисунку, б, показник

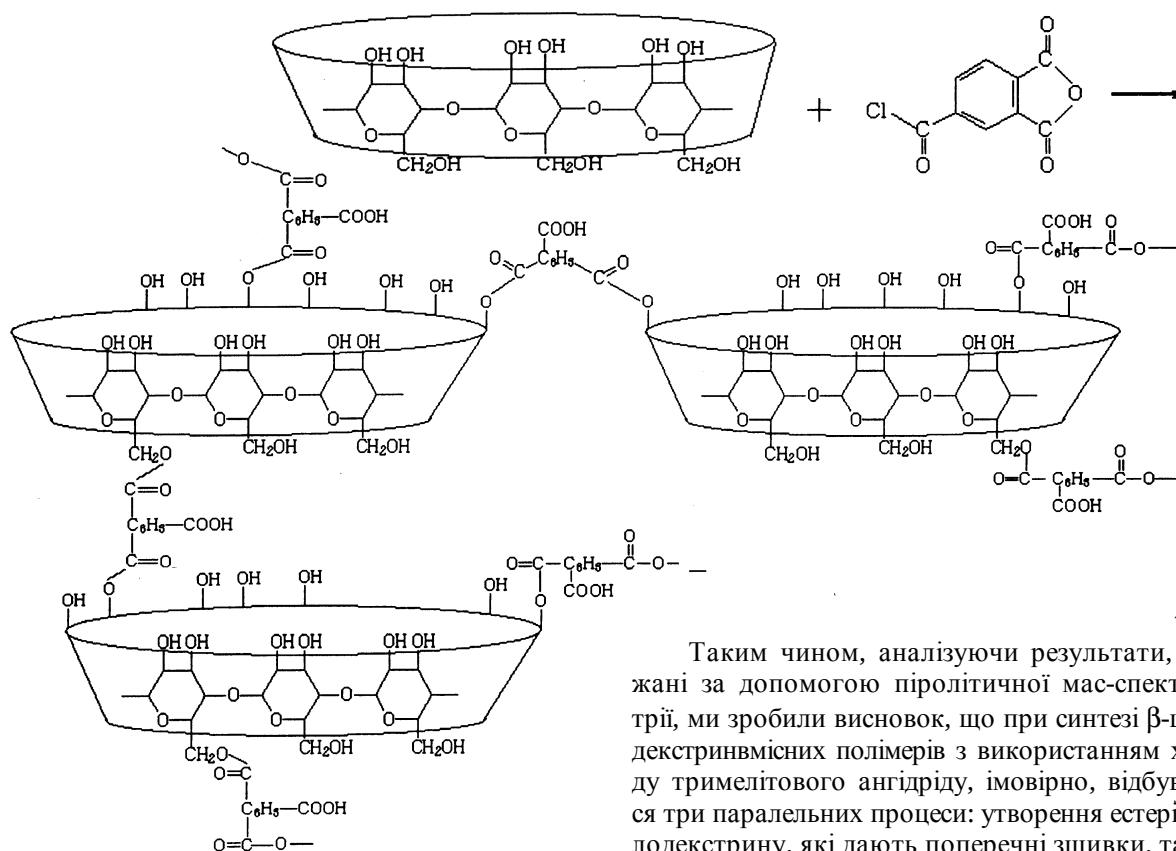
загального іонного струму виділення легких продуктів для похідних вищий, ніж для β-ЦД. Такий характер термограм, очевидно, зумовлений утворенням зшитих полімерних продуктів.

Як показує аналіз мас-спектрів похідних β-ЦД—ХТМА (табл. 3), при 120 °C відсутні іонні фрагменти, характерні для ХТМА (легкі з *m/z* 36, 37, 38, 75, 102 та 175), але вони реєструються при температурах максимального виділення легких (207 °C). Можна припустити, що в процесі одержання по-

хідних частина молекул ХТМА входить у порожнини молекул β -ЦД (як комплекс включення) і при підвищенні температури вивільнюється.

При цьому слід було б очікувати, що при підвищенні вмісту ХТМА в процесі синтезу з 6 до 10 моль, питома інтенсивність характерних для даної речовини іонних фрагментів повинна була б підвищуватись. Між тим, навпаки, як видно з табл. 3, для мас-спектра β -ЦД—ХТМА (1:10) у порівнянні з β -ЦД—ХТМА (1:6) спостерігається більше, ніж у 2 рази, зменшення питомої інтенсивності хлорвмісних летких, у 6 раз знижується питома інтенсивність леткого продукту з m/z 102, а також відсутній іонний фрагмент з m/z 175. Очевидно, що при співвідношенні β -ЦД : ХТМА = 1:10 більша частина молекул хлориду тримелітового ангідриду хімічно взаємодіє з β -ЦД, утворюючи сильно зшитий полімер, про що свідчить і зменшення іонних фрагментів при піролізі β -ЦД—ХТМА (1:10) у порівнянні з β -ЦД—ХТМА (1:6) (табл. 1). Виходячи з того, що в мас-спектрі β -ЦД—ХТМА (1:10) при температурі 207 °С значно знижується питома інтенсивність летких ком-

понентів, пов'язаних з руйнуванням фрагментів β -ЦД, спостерігаються сліди продукту з m/z 75, а леткі з m/z 60 і 144 взагалі відсутні, можна припустити, що, в першу чергу, ХТМА приєднується до гідроксилів, що знаходяться біля 6-го атома вуглецю на нижньому вінці молекули β -ЦД. При цьому, на наш погляд, існує оптимальне співвідношення β -ЦД—ХТМА, при якому реакція зшивки макроциклів циклодекстину іде з максимальним виходом. Таке припущення корелює з даними по визначенню концентрації COOH -груп, яке здійснювали за методом кондуктометричного титрування на приладі MPC227 Mettler Toledo (Швейцарія). Якби всі молекули ХТМА реагували з утворенням карбоксильних груп, то теоретично їх концентрація в похідному β -ЦД—ХТМА (1:10) повинна була перевищувати концентрацію останніх в β -ЦД—ХТМА (1:6) приблизно в 1.7 рази. Однак експериментально встановлено перевищення всього на 6.5 % (7.44 ммоль/г для β -ЦД—ХТМА (1:10) проти 6.98 ммоль/г для β -ЦД—ХТМА (1:6)). Виходячи з отриманих даних, можна запропонувати імовірну схему взаємодії ХТМА з β -ЦД:



Таким чином, аналізуючи результати, одержані за допомогою піролітичної мас-спектрометрії, ми зробили висновок, що при синтезі β -циклодекстринвмісних полімерів з використанням хлориду тримелітового ангідриду, імовірно, відбуваються три паралельних процеси: утворення естерів циклодекстину, які дають поперечні зшивки, та віль-

них карбоксильных групп; приеднания частини молекул ХТМА до верхнього вінця з подальшим розкриттям ангідридного циклу під дією залишкової вологи, а також включення частини молекул ХТМА у порожнину β -ЦД по типу комплексів включення.

РЕЗЮМЕ. Методом пиролитической масс-спектрологии исследованы особенности структуры производных на основе β -циклодекстрина (β -ЦД) и хлорида тримелитового ангидрида (ХТМА). Показано, что при синтезе β -циклодекстринсодержащих полимеров с участием ХТМА, вероятно, происходят три параллельных процесса: образование сложных эфиров циклодекстрина, которые дают поперечные шивки, и свободных карбоксильных групп; присоединение части молекул ХТМА к верхнему ободу ЦД с дальнейшим раскрытием ангидридного цикла под действием остаточной влаги, а также включение части молекул ХТМА в полость β -ЦД по типу комплексов включения.

SUMMARY. Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a structural features of the trimelitic anhydride chloride — β -cyclodextrin derivatives. It is possible, that three parallel processes take place under synthesis of the trimelitic anhydride chloride — β -cyclodextrin derivatives: formation of β -cyclodextrin esters that give cross-linked bonds, and free carboxyl groups; attachment of some molecules of trimelitic anhydride chloride to the upper rim of β -cyclodextrin with opening an anhydride cycle under the influence of residual moisture; and inclusion of some TMA molecules into the cyclodextrin cavity.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 14.04.2010

УДК 541.64

**И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников,
С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо**

ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И ИХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Синтезированы и охарактеризованы пленки полимерных композиций на основе полимерных матриц различной природы с добавками азокрасителей и их металлокомплексов, а также координационный полимер с азохромофорами в основной цепи на основе 8-оксихинолина. Исследованы спектры оптического поглощения и пропускания линейно поляризованного света пленок полимерных систем до и во время включения внешнего

© И.А. Савченко, А.Т. Синюгина, Н.А. Давиденко, В.Г. Сыромятников, С.Л. Студзинский, А.Ю. Колендо, 2011

1. Janus L., Grini G., El-Rezzi V. // Reactive and Functional Polymers. -1999. -**42**. -P. 173—180.
2. Kitaoka M., Hayashi K. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2002. -**44**. -P. 429—431.
3. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // Reactive and Functional Polymers. -2008. -**68**. -P. 406—413.
4. Martel B., Devassine M., Crini G. // J. Polymer Science. Pt A. -2001. -**39**. -P. 169—179.
5. Kitaoka M., Hayashi K. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2002. -**44**. -P. 429—431.
6. Romo A., Penas F.J., Isasi J.R. et al. // Reactive and Functional Polymers. -2008. -**68**. -P. 406—413.
7. Tang S., Kong L., Ou J. et al. // J. Molecular Recognition. -2006. -**19**. -P. 39—48.
8. Salipira K.L., Mamba B.B., Krause R.W et al. // Environ. Chem. Lett. -2007. -**5**. -P. 13—17.
9. Gazpio C., Sanchez M., Isasi J.R. et al. // Carbohydrate Polymers. -2008. -**71**. -P. 140—146.
10. Flores J., Jimenez V., Belmar J. et al. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2005. -**53**. -P. 63—68.
11. Berto S., Bruzzoniti M. C., Cavalli R. et al. // Ibid. -2007. -**57**. -P. 631—636.
12. Berto S., Bruzzoniti M.C., Cavalli R. et al. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2007. -**57**. -P. 637—643.
13. Li F., Sun X., Zhang H. et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**105**. -P. 3418—3425.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. -М.: Мир, 1967.
15. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
16. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницкий В.І. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 58—62.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
18. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.

электрического поля. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на пропускание полимерными пленками линейно поляризованного света на длине волны поглощения азокрасителей (соответствует $\pi\pi^*$ -полосе поглощения азофрагментов). Изучено влияние природы матрицы, наличия ионов металла и особенностей координации азохромофоров с ними на электрооптические свойства полученных полимерных материалов.

ВВЕДЕНИЕ. Пленки полимерных композиций (ППК), содержащие добавки азокрасителей [1—3] или азобензольные боковые группы [4—7], представляют интерес с точки зрения возможности их использования в качестве оптически активных сред [8].

В последние годы сформировалось новое научное направление, изучающее полимерные металлокомплексы. Значительный интерес к таким полимерам обусловлен их необычными свойствами, которые определяются не только природой входящих в них металлов, но и природой полимерной матрицы. Полимеры на основе азокрасителей могут выступать в качестве таких матриц, что позволяет их использовать для регистрации оптических голограмм, материалов для записи информации, электрооптических модуляторов света [9—12].

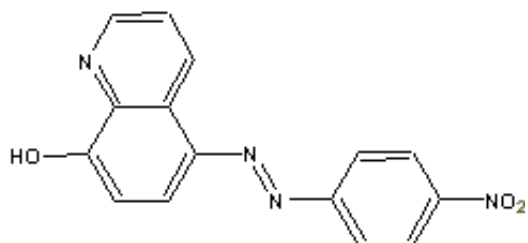
Существуют различные пути введения азобензольного хромофора в полимерную матрицу — механическое введение хромофоров в полимер и получение полимеров, содержащих химически связанные азохромофоры в боковой или в основной цепи макромолекулы. Каждая система имеет свои преимущества и недостатки.

Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азохромофорами и приводящего к изомеризации последних, в соответствующих полимерных пленках индуцируется оптическая анизотропия (эффект Вейгерта). Фотоиндуцированная поляризация при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. Изменение наведенной поляризации возможно внешним тепловым или механическим воздействием, при облучении светом, а также во внешнем электрическом или магнитном поле. Во внешнем электрическом поле происходит переориентация дипольных моментов азохромофоров,

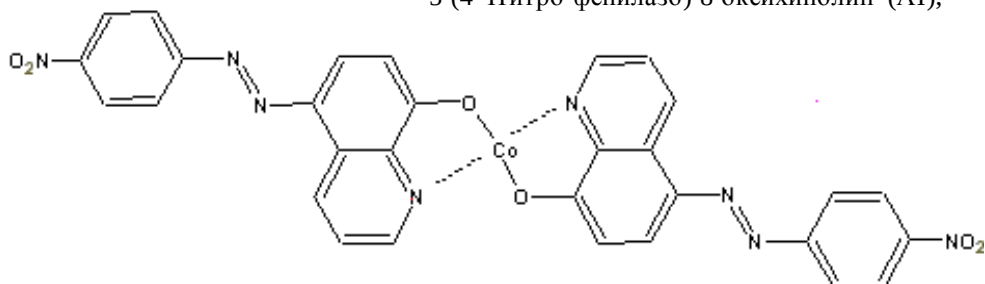
что позволяет использовать вышеупомянутые ППК в средах для электрооптических модуляторов [13, 14]. Известно, что к проявлению фотоиндуцированной оптической анизотропии способны ППК с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина [15—19].

Цель данной работы — исследование влияния природы полимерной матрицы и наличия иона металла на электрооптические свойства полученных полимерных материалов. Нами произведен синтез различных полимерных матриц, азокрасителей на основе 8-оксихинолина, их металлокомплексов, а также кобальт-содержащего поликомплекса с азохромофорами в основной цепи.

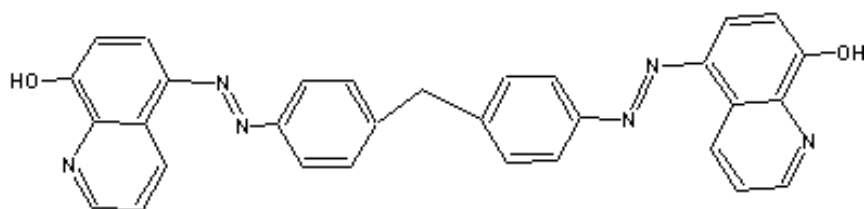
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования нами были синтезированы соединения следующей структуры:



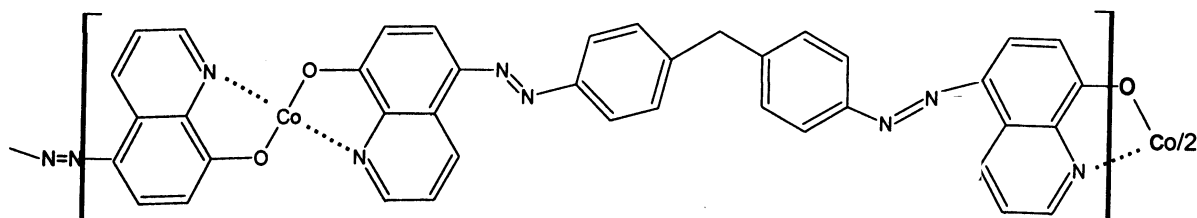
5-(4'-Нитро-фенилазо)-8-оксихинолин (AI);



комплекс 5-(4'-нитро-фенилазо)-8-оксихинолина с кобальтом (AI-Co);



5,5'-{метиленис[4,1-фенилен(E)-диазо-2,1]}-8-гидроксиинолин (AII);



координационный полимер 5,5'-{метиленис[4,1-фенилен (Е)-диазо-2,1]}-8-гидроксихинолина с кобальтом (АII-Сo).

В качестве полимерных матриц были получены следующие сополимеры: сополимер бутилметакрилата (БМА) с нонилметакрилатом (НМА), сополимер акрилонитрила (АН) с нонилметакрилатом (НМА), сополимер 4-фталимидофенилметакрилата (ФТИФМА) с метилметакрилатом. Выбор мономеров для сополимеризации был ориентирован на получение матриц с разными свойствами: с низким значением вязкости, высокой эластичностью, различной величиной свободного объема и полярностью в связи с их влиянием на электрооптические свойства полученных полимерных композитов.

Синтез азокрасителей проводили по известной методике [20], полимерных матриц — сополимеризацией различных мономеров, а соответствующих металлокомплексов и кобальт-содержащего поликомплеса — реакцией комплексообразования.

Азокрасители синтезировали по классической схеме диазотирования производных анилина с дальнейшим азосочетанием полученных полупродуктов с 8-гидроксихинолином.

5-(4'-Нитро-фенилазо)-8-гидроксихинолин (AI). Выход 96 %. ^1H NMR (400 мГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 6.63 (1H, d, $J=23$ Гц); 7.53 (1H, dd, $J=21$ Гц); 7.80 (2H, d, $J=23$ Гц); 8.20 (2H, d, $J=23$ Гц); 8.22 (2H, d, $J=18$ Гц); 8.65 (1H, s); 9.16 (1H, d, $J=21$ Гц). $T_{\text{пл}}=310$ °С.

5,5'-{Метиленис[4,1-фенилен (Е)-диазо-2,1]}-8-гидроксихинолин (AII). Выход 85 %. ^1H NMR (400 мГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 3.99 (2H, s, $-\text{CH}_2$); 7.45 (4H, d, $J=22$ Гц); 7.69 (2H, dd, $J=21$ Гц); 7.90 (2H, d, $J=21$ Гц); 7.92 (2H, d, $J=22$ Гц); 8.95 (2H, s); 9.28 (2H, d, $J=21$ Гц). $T_{\text{пл}}=240$ °С.

Соединение AII получено диазотированием диаминодифенилметана и последующей реакцией азосочетания с 2 молями 8-гидроксихинолина.

Нами были получены следующие полимерные матрицы: сополимер бутилметакрилата (БМА) с нонилметакрилатом (НМА) в соотношении 3:1, сополимер акрилонитрила (АН) с нонилметакри-

латом (НМА) в соотношении 1:1, сополимер 4-фталимидофенилметакрилата (ФТИФМА) с метилметакрилатом (1:1). 4-Фталимидофенилметакрилат был получен согласно методике [21].

Сополимеризацию соответствующих мономеров проводили в 10 %-м растворе ДМФА в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора (1 %) при 80 °С. Время сополимеризации составляло от 5 до 10 ч. Полученные сополимеры были очищены многократным пересаживанием из ДМФА в пропанол-2 и высушены в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

Поликомплекс 5,5'-{метиленис[4,1-фенилен (Е)-диазо-2,1]}-8-гидроксихинолина (AII-Сo) и комплекс 5-(4'-нитро-фенилазо)-8-гидроксихинолина с кобальтом (AI-Сo) получены обменной реакцией между солью $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соответствующим хелатирующим агентом в спиртовом растворе в присутствии NaOH для регулирования pH системы. После перемешивания реакционной смеси в течение часа выпавший осадок комплекса фильтровали и сушили.

Образование комплексов подтверждено данными ИК-спектроскопии. На образование координационной связи через кислород и азот 8-оксихинолина указывает смещение полос колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ в коротковолновую область на $10-20$ см^{-1} . Также значительно уменьшается интенсивность полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $3200-3500$ см^{-1} и наблюдается появление полос колебаний $\nu(\text{Co}-\text{O})$ и $\nu(\text{Co}-\text{N})$ в области $400-490$ см^{-1} , характерных для связей с металлом.

Для исследований были приготовлены образцы пленок синтезированного поликомплеса, а также полученных сополимеров с добавками азокрасителя или его металлокомплекса (5 % мас.). Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка — электропроводящий слой $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ — ППК). Методика приготовления образцов описана в работе [13]. Толщина ППК составляла 2—3 мкм.

В образцах ППК измеряли: спектры оптической плотности (D) в диапазоне длин волн света $\lambda=400\text{—}900$ нм; величину $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E — интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после включения внешнего электрического поля соответственно. Для облучения образцов использовался линейно поляризованный свет. Образец помещали между двумя поляризаторами, угол между плоскостями поляризации которых составлял 90° . Измерения δI_E проводили после длительного (60 мин) облучения образца через поляризатор светом с $\lambda > 400$ нм. Электрическое поле с напряженностью $E = 1 \cdot 10^8$ В/м в ППК создавали так же, как в работах [22, 23] с помощью коронного электрического разряда. При этом направление создаваемого электрического поля было перпендикулярно плоскости образца и параллельно направлению распространения света облучения. Величину δI_E определяли в зависимости от времени (t) после включения и выключения электрического поля E и от длины волны света λ . Все измерения выполнены при комнатной температуре, при которой предполагается практическое использование ППК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее нами были получены полимерные композиты на основе сополимера бутилметакрилат:нонилметакрилат (3:1) с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина с донорным и акцепторным заместителями и их комплексов с кобальтом и исследованы их электрооптические свойства [23]. Наибольший электрооптический эффект проявил полимерный композит на основе БМА : НМА с добавками содержащего нитрогруппу азокрасителя АІ (5 % мас.), поэтому он был выбран для дальнейших исследований.

Для изучаемых в данной работе ППК были сняты спектры поглощения. В видимой области света поглощение определяется фотовозбуждением азохромоформных групп, мало чувствительно к наличию иона металла в составе хромофоров и концентрации последних. После облучения образцов поляризованным светом из области поглощения азосоединений (< 650 нм) при включении внешнего электрического поля интенсивность поляризованного света, прошедшего через образец, для всех исследуемых ППК уменьшается, а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения (рис. 1, 2). Кинетику изменения интенсивности света от I_0 до I_E после включения и от I_E до I_0 после выключения электрического

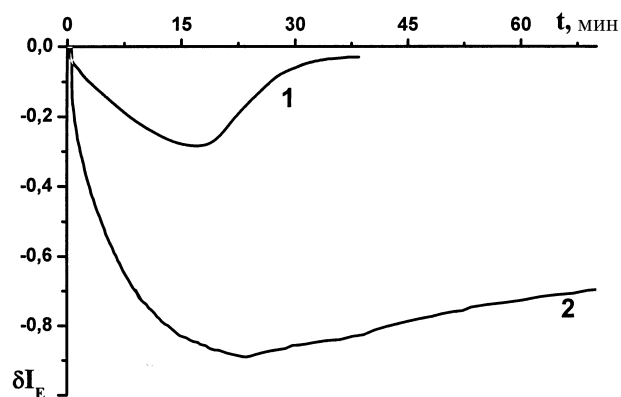


Рис. 1. Графики зависимости δI_E от времени t после включения внешнего электрического поля и его выключения спустя 20 мин ($\lambda=650$ нм) в образцах ППК на основе АІ в матрицах БМА : НМА (1) и АН : НМА (2) после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

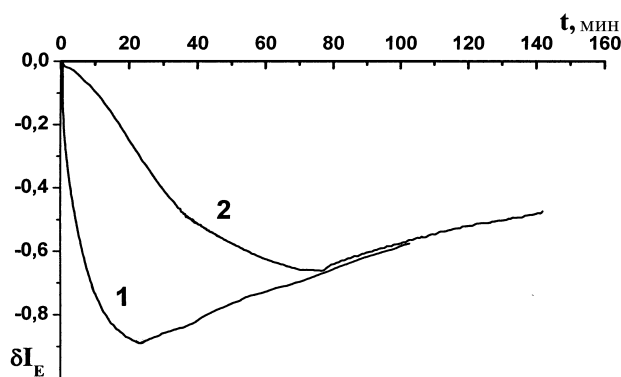


Рис. 2. Графики зависимости δI_E от времени t после включения и выключения внешнего электрического поля ($\lambda=650$ нм) в образцах ППК на основе АІ (1), АІ-Со (2) в матрице АН : НМА после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

го поля можно описать простыми соотношениями: $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/t_{1E}))$ и $I(t) = I_0 + (I_E - I_0) \cdot \exp(-t/t_{2E})$. На рис. 1 представлены кинетики нарастания и спада электрооптического эффекта для образцов ППК на основе сополимера НМА : БМА (кривая 1) и АН : НМА (кривая 2) с добавками азокрасителя АІ. Постоянные времени основного процесса для ППК НМА : БМА + АІ $\tau_{1E} = 5.5 \pm 0.5$ мин и $\tau_{2E} = 2.5 \pm 1$ мин (кривая 1), а для ППК на основе АН : НМА + АІ $\tau_{1E} = 6.0 \pm 0.6$ мин и τ_{2E} составляет 230 ± 20 мин (кривая 2).

В ППК на основе матрицы ФТИФМА : ММА с добавками красителя АІ электрооптический эф-

фekt практически отсутствует (его величина порядка 0.1 %).

На рис.2 представлены кинетики нарастания и спада электрооптического эффекта для образцов ППК на основе сополимера АН:НМА с добавками азокрасителя АІ (кривая 1) и АІ-Со (кривая 2). Постоянная времени основного процесса для ППК на основе АН : НМА + АІ-Со $\tau_{1E} = 30.0 \pm 1.5$ мин, а τ_{2E} составляет 360 ± 30 мин.

Влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света увеличивается в рядах ППК:

1) ФТИФМА:ММА+АІ, БМА:НМА+АІ, АН:НМА+АІ — для ППК с различными полимерными матрицами и красителем АІ;

2) АН:НМА+АІ-Со, АН:НМА+АІ — в матрице АН:НМА при переходе от металлокомплекса АІ-Со к чистому азокрасителю АІ;

3) поликомплекс АІ-Со, система БМА:НМА+АІ-Со в ряду металлосодержащих систем.

На рис. 3 представлены графики спектральной зависимости δI_E от λ . Как видно из рисунка, после длительного облучения поляризованным светом с длиной волны из области поглощения азосоединений, влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых ППК, что согласуется с развитыми ранее модельными представлениями о электрооптических свойствах таких систем [24].

В исследуемых образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия ППК возникает в резуль-

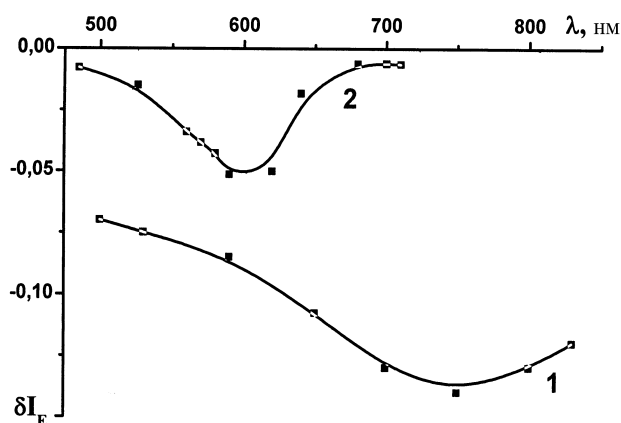


Рис. 3. Графики зависимости δI_E от λ через 3 мин после включения электрического поля, в образцах ППК на основе АІ в матрицах БМА:НМА (1), АІ-Со (2) после их облучения в течение 60 мин линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

тате их облучения линейно поляризованным светом, приводящего к цис-транс-изомеризации азохромофоров. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты азосоединений, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из длинноволнового края поглощения этих азосоединений. Величины соответствующих постоянных времени значительно превосходят время зарядки геометрической емкости образцов и указывают на то, что повороты дипольных моментов изомеров азосоединений происходят медленно из-за большой вязкости полимерной матрицы и наличия стерических затруднений, обусловленных структурными особенностями соответствующих молекул.

Поскольку спектр поглощения фотоиндуцированных изомеров обычно батохромно смещен относительно спектра поглощения равновесных изомеров азосоединений [3, 4], то максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области света на длинноволновом краю их спектров поглощения. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. Внешнее электрическое поле приводит к выстраиванию фотоиндуцированных диполей вдоль силовых линий поля, поляризованный свет меньше взаимодействует с этими диполями и величина $\delta I_E < 0$. Величина $|\delta I_E|$ возрастает в ряду ППК, поликомплекс АІ-Со, система БМА:НМА+АІ-Со (рис. 3), возможно, из-за того, что в ППК с АІ-Со азохромофоры, связанные ионами металла, располагаются в основной цепи макромолекул полимера и фотоиндуцированная изомеризация затруднена по сравнению с молекулами АІ-Со, которые имеют высокую хромофорную подвижность в эластичных полимерных матрицах. Практически полное отсутствие электрооптического эффекта (порядка 0.1 %) в пленках полимерного композита АІ с матрицей на основе ФТИФМА:ММА, вероятно, объясняется жесткостью фталимидных фрагментов в боковой цепи, которые образуют своеобразные жесткие "клетки", где молекулы азохромофора "закреплены" и не имеют возможности свободного поворота фотоиндуцированных дипольных моментов во время воздействия внешнего электрического поля и выстраивания их вдоль силовых линий поля.

Наибольшее значение $|\delta I_E|$ в ППК с АІ и по-

лимерной матрицей АН:НМА (рис. 1) можно объяснить образованием в образце под действием внешнего электрического поля областей (доменов), характеризующихся высокой степенью ориентации электрических дипольных моментов молекул азокрасителя, а также наличием полярных нитрильных групп акрилонитрила, которые дополнительно увеличивают дипольный момент, наведенный в образце. Нельзя также в этом случае исключить из рассмотрения и возможность усиления эффекта благодаря сопровождающему ориентацию диполей азокрасителя и полярных нитрильных групп полимера процессу подстройки структурно-мягкой полимерной матрицы. Меньшее значение $|\delta I_E|$ в ППК, содержащих АІ-Со, по сравнению с ППК на основе АІ (рис. 2) можно объяснить тем, что координация хромофоров красителя АІ с ионом Co^{2+} в составе молекулы АІ-Со увеличивает стерические затруднения для поворотов молекулы азосоединения во внешнем электрическом поле. С этим согласуются также существенно большие значения постоянных времени τ_{1E} и τ_{2E} для ППК на основе АІ-Со и полимерной матрицы АН:НМА по сравнению с ППК, содержащими АІ в той же матрице, что также можно объяснить замедленной динамикой переориентаций сравнительно объемных молекул металлокомплекса АІ-Со во внешнем электрическом поле.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами получен ряд новых азосодержащих полимерных композиций на основе полимерных матриц различной природы с добавками азокрасителя и его металлокомплекса с ионами кобальта (II), а также соответствующего координационного азополимера с кобальтом, содержащего азохромофоры в основной цепи. Исследованы особенности проявления электрооптического эффекта в них. Изучено влияние природы полимерной матрицы, наличия ионов металла и особенностей его координации с азохромофорами на электрооптические свойства полученных полимерных материалов.

Показано, что природа полимерной матрицы сильно влияет на электрооптические свойства исследуемых полимерных композитов. Наилучшими, с точки зрения электрооптических свойств, оказались азосодержащие ППК, где в качестве матрицы используется полимер с гибкими макромолекулами, содержащими в своем составе полярные группы, способствующие процессу ориентации диполей молекул азокрасителя во внешнем электрическом поле. Электрооптический эффект

в таких системах может достигать значительной величины.

Обнаруженные закономерности расширяют представления о влиянии электрического поля на фотоиндуцированные процессы в полимерных композитах с азохромофорами и могут быть использованы для дальнейшей оптимизации свойств таких систем с целью их применения в оптических системах записи, хранения и обработки информации и в поляризационной голографии.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано і охарактеризовано плівки полімерних композицій на основі полімерних матриць різноманітної природи з добавками азобарвників та їх металокомплексів, а також координаційний полімер з азохромофорами в основному ланцюзі на основі 8-оксихіноліну. Досліджено спектри оптичного поглинання і пропускання лінійно поляризованого світла плівок полімерних систем до і під час включення зовнішнього електричного поля. Спостерігається вплив зовнішнього електричного поля на пропускання полімерними плівками лінійно поляризованого світла на довгохвильовій межі поглинання азобарвників (яка відповідає $\pi\pi^*$ -смузі поглинання азофрагментів). Вивчено вплив природи матриці, наявності йонів металу і особливостей координації азохромофорів з ними на електрооптичні властивості одержаних полімерних матеріалів.

SUMMARY. Polymeric composites films based on polymer matrix of different nature doped azo dyes and their complexes with cobalt and coordinative polymer with azochromophores in the main chain based 8-hydroxyquinoline are obtained and characterized. Linear polarized light absorption and transmission spectrum of polymeric films before and during external electric field switching on are investigated. The influence of the external electric field on the polymeric films transmission of linear polarized light in the azo dyes absorption range (corresponding $\pi\pi^*$ azo fragments absorption range) are observed. The effect of matrix nature, the presence of metal ions and coordination peculiarity of azochromophores with them on electro-optical properties of obtained polymeric materials are studied.

1. Yesodha S., Sadashiva C., Pillai P., Tsutsumi N. // Prog. Polymer Sci. -2004. -**29**, № 1. -P. 45.
2. Ribierre J., Cheval G., Huber F. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**. -P. 1710.
3. Janus K., Matczyszyn K., Sworakowski J. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2002. -**361**. -P. 143.
4. Yaroshchuk O., Tereshchenko A., Zakrevsky Yu, Shanski I. // Ibid. -2001. -**361**. -P. 187.
5. Ichimura K. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1847.
6. Li N., Lu J., Xu Q. et al. // High Performance Polymer. -2007. -**19**, № 3. -P. 356.
7. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. et al. //

- Techn. Phys. -2007. -52, № 4. -P. 451.
8. Uraev D., Shmalhausen V., Simonov A. et al. // Proc. SPIE. -2003. -142. -P. 5135.
 9. Du N., Mei Q., Lu M. // Synthetic Metals. -2005. -149. -P. 193.
 10. Oliveira O., Santos S., Balogh D. et al. // Advances in Colloid and Interface Science. -2005. -116. -P. 179.
 11. Zhao X., Wang M. // Xpress Polymer Lett. -2007. -1, № 7. -P. 450.
 12. Cao H.Z., Zhang W., Zhu J. et al. // Ibid. -2008. -2, № 8. -P. 589.
 13. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -497. -P. 316/(648).
 14. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -103, № 9. -P. 094223.
 15. Landing W., Haraldsson C., Paxeus N. // Anal. Chem. -1988. -58. -P. 3031.
 16. Du N., Mei Q., Lu M. // Synthetic Metals. -2005. -149. -P. 193.
 17. Zidan A., El-Said A., El-Meligy M. et al. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2000. -62. -P. 665.
 18. Pan L., Yang Q., Jin M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -37. -P. 1002.
 19. Cao H., Zhang W., Zhu J. et al. // Ibid. -2008. -2, № 8. -P. 589.
 20. Kulberg L. Synthesis of organic reagents for inorganic analysis. -Gos.nauchno-tekhn.izdat.khim.lit, 1947. -P. 30.
 21. Колендо А.Ю., Сыромятников В.Г. // Вестн. КГУ. -1988. -29. -С. 56—59.
 22. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // High Energy Chemistry. -2008. -42, № 2. -P. 123.
 23. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // Functional Materials. -2009. -16, № 3. -P. 335—338.
 24. Yue Thao, Tomiki Ikeda. Smart Light-Responsive Materials. -London: Wiley, 2009.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступила 29.09.2010

УДК 544.725+544.722.21+577.21; 678:541.6:39

Л.А. Горбач, О.О. Бровко, О.А. Слінченко, Л.А. Гончарова, Л.М. Сергєєва, Т.А. Сергєєва

КОЛОРИМЕТРИЧНІ ТЕСТ-СИСТЕМИ НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РОЗПІЗНАВАННЯ МАЛИХ БІООРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ*

З поєднанням технології молекулярного імпринтингу та принципу взаємопроникних полімерних сіток отримано молекулярно-імпринтовані акрилат-олігоуретанаакрилатні та композиційні селективні до креатиніну полімерні мембрани. Продемонстровано можливість застосування отриманих МІП-мембран як принципово нових полімерних колориметричних тест-систем для кількісного визначення креатиніну патологічних концентрацій, які працюють за принципом “лакмусового папірця”.

ВСТУП. Для своєчасної діагностики захворювань важлива точна інформація щодо вмісту креатиніну у крові та сечі. У практично здорових дорослих людей ці показники відносно постійні (62—115 мкМ), але їх патологічне збільшення свідчить про наявність гострих або хронічних захворювань нирок, променевої хвороби, гіпертиреозу. У зв'язку з цим актуальним є розроблення швидких та ефективних експресних методів контролю вмісту креатиніну патологічних концентрацій, які людина могла б легко проводити самостійно в домашніх умовах, без залучення дорогого обладнання. Враховуючи вищезначене, були створені

колориметричні аналітичні тест-системи медичного призначення у формі молекулярно-імпринтованих полімерних (МІП) мембран. Одержання полімерів за технологією молекулярного імпринтингу (матричної полімеризації) [1—6] дозволяє формувати у структурі сітчастих полімерів активні сайти зв'язування, які можуть моделювати дію біологічних рецепторів і селективно розпізнавати певні молекули. Селективність при розпізнаванні молекул досягається оптимальним підбором функціонального мономера (ФМ), який є проміжною ланкою між полімерною сіткою та молекулою-матрицею — шаблоном: з першою він сполучений ко-

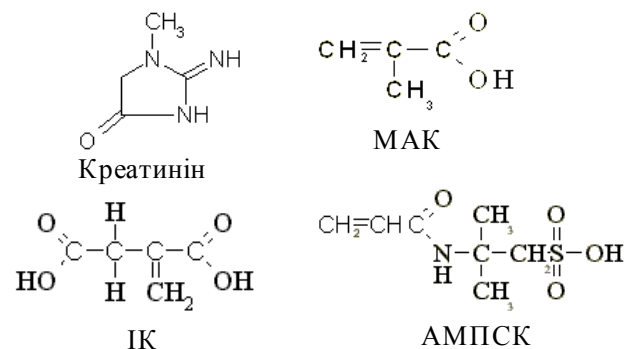
* Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України.

валентними зв'язками, а з другою, утворюючи комплекс, — водневими. Отримані комплекси ФМ та шаблону фіксуються в певних позиціях жорсткої полімерної сітки. Подальше видалення шаблону шляхом екстрагування органічними розчинниками, тобто руйнування зв'язків шаблон—ФМ, веде до виникнення в полімері відбитків-порожнин, комплементарних шаблону за розміром, формою та розташуванням функціональних груп. Завдяки „молекулярній пам'яті” отримані сайти зв'язування, здатні до повторного селективного зв'язування з шаблоном (аналітом) у присутності його структуроподібних аналогів. Треба зазначити, що в момент повторного зв'язування, при утворенні комплексу, змінюються властивості його складових — аналіту і рецепторного сайту. Відповідно до цих змін генерується сигнал, який можна виміряти у вигляді електромагнітного випромінювання (фотохімічний відгук), струму (електрохімічний відгук), рН, зміни кольору тощо, застосовуючи складні прилади [6—14]. Кожен з таких методів має свої недоліки і через це виникають труднощі при їх використанні в реальних умовах. Саме тому, з метою спростити процес реєстрації молекулярного зв'язування при визначенні біоорганічних молекул та уникнути застосування дорогих вимірювальних пристроїв, запропоновано новий підхід до створення тест-систем на основі МІП-мембран, в основу якого покладена зміна забарвлення тонкої полімерної плівки в залежності від концентрації креатиніну в розчині. За принципом роботи такі тест-системи можна порівняти з дією „лакмусового папірця”.

Запропоновані колориметричні тест-системи отримано у вигляді мембран двома шляхами: 1 — синтез креатинін-селективних матричних мембран за принципом ВПС [15] та 2 — поверхнева модифікація шаром молекулярно-імпринтованого полімеру комерційних полімерних мікрофільтраційних мембран [16].

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Креатинін, ітаконову кислоту (ІК), метакрилову кислоту (МАК), 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонову кислоту (АМПСК), три(етилєнглїколь)диметакрилат (ТЕГДМА), бензофенон (БФ), метанол, пікринову кислоту, N,N'-метилєнбіс(акриламід), 2,2-диметокси-2-фєнілацєтофєнон, гідроксид натрію було придбано у Sigma-Aldrich (Аlsі, Київ), полі(етилєнглїколь) (ПЕГ) ММ20000 — у Fluka та використано без додаткового очищення. Олігоуретанакрилат (ОУА) синтезували за відомою методикою [17].

Оснoву МІП-мембран складали напів-ВПС, які отримували одночасним формуванням тривимірної кополімерної сітки з ТЕГДМА та ОУА. Як ФМ для синтезу селективних МІП-мембран використовували ІК, МАК або АМПСК, аналітом був креатинін:



Високомолекулярним пороутворювачем був ПЕГ ММ20000, низькомолекулярним — ДМСО, який також відіграв роль компонента, що знижував в'язкість композиції. Як фотоініціатор застосовували 2,2-диметокси-2-фєнілацєтофєнон.

Співвідношення ТЕГДМА та ОУА складало 15:85 ваг.ч., аналіт та ФМ вводили в мольному співвідношенні 1:2. Вміст у полімерній суміші аналіту становив 5.0 % ваг., лінійного компонента ПЕГ ММ20000 — 15.0 % ваг., ДМСО — 50.0 % ваг. від загальної ваги композиції.

Полімерну композицію, до складу якої вже входив креатинін, розчиняли протягом 2 год в ультразвуковій бані Elmasonic S15N (Germany) (*T* = 353 К). Потім суміш опромінювали 30 хв ультрафіолетовим світлом за допомогою лампи Philips TL8W/08*4, (Нідерланди) при довжині хвилі λ = 365 нм. Після завершення процесу формування ВПС одержані мембрани екстрагували метанолом (8 год) та інтенсивно промивали дистильованою водою (8 год) для вилучення з поверхні мембрани залишків мономерів, фотоініціатора і аналіту.

Склад синтезованих креатинін-селективних МІП-мембран, основу яких складав тривимірний кополімер ТЕГДМА та ОУА, наведено у таблиці.

Як пористу основу для одержання композиційних імпринтованих мембран використовували мікрофільтраційні полівінілідєнфторидні (ПВДФ) мембрани з діаметром пор 0.22 мкм (Millipore, США). В якості ФМ для синтезу молекулярно-імпринтованого полімерного шару обрали ІК, МАК та АМПСК, зшивального агєнту — N,N'-метилєнбіс-акриламід. Креатинін обрали як аналіт, а бензофєнон застосовували як фотоініціатор.

Креатинін-селективні МІП-мембрани, синтезовані за принципом ВПС

Мембрана	Креатинін	ФМ1	ФМ2	ФМ3	ПГДМА	ОУА
	мг					
МІП1	20	69	—	—	621	110
Контрольні 1	—	69	—	—	621	110
МІП2	20	—	73	—	618	109
Контрольні 2	—	—	73	—	618	109
МІП3	20	—	—	46	641	113
Контрольні 3	—	—	—	46	641	113

П р и м і т к и. ФМ1—ІК, ФМ2—АМПСК, ФМ3—МАК. Усі мономерні композиції містили 50 % об. ДМСО, 120 мг ПЕГ ММ 20 000, 0,5 % 2,2-диметокси-2-фенилацетифенону.

Перед процедурою модифікації ПВДФ мембрани екстрагували метанолом протягом 4 год, висушували, потім вносили в 100 мМ розчин бензофенону в метанолі на 30 хв. Після висушування при 40 °С мембрану з нанесеним фотоініціатором переносили у водну суміш, що складалась з 10—50 мМ ФМ, 100 мМ зшивального агента та 10 мМ аналіту та опромінювали 10 хв ультрафіолетовим світлом. Після завершення процесу кополімеризації імпринтовані мембрани екстрагували метанолом та інтенсивно промивали дистильованою водою для вилучення з поверхні мембрани залишків мономерів, фотоініціатора і аналіту.

Мембрани висушували та за різницею ваги до та після процедури прищепленої полімеризації визначали ступінь їх модифікації (СМ).

Особливості взаємодії креатиніну з АМПСК досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (спектрометр Tensor 37, Bruker). Зразки готували в етанолі, отримуючи, після видалення розчинника, білі голчасті кристали, які потім для досліджень використовували у вигляді таблеток з КВг.

Візуалізацію адсорбованого креатиніну МІП-мембранами проводили за реакцією Яффе [19, 20], яка відбувається між креатиніном та пікриновою кислотою в лужному середовищі. Зразки креатинін-імпринтованих (МІП) та контрольних полімерних мембран занурювали у водні розчини креатиніну різних концентрацій (від 250 до 2000 мкМ) на 3 год, потім промивали дистильованою водою з додаванням 5 % ацетонітрилу, рештки якої потім видаляли з поверхні мембран за допомогою фільт-

рувального паперу. В подальшому мембрани обробляли сумішшю водних розчинів 2 %-ї пікринової кислоти та 10 %-м NaOH у співвідношенні 3:1. Адсорбований креатинін під дією ПК у лужному середовищі забарвлював мембрани в помаранчево-червоний колір. Інтенсивність цього забарвлення залежала від концентрації креатиніну. Відносну інтенсивність забарвлення визначали за алгоритмом програми BioRad “Quantity One” програмного забезпечення (Bio-Rad Laboratories, Inc., USA).

ФМ вибирали як оптимальні за результатом комп'ютерного моделювання [18]. Контрольні мембрани синтезували за відсутністю креатиніну. Вимірювання проводили при температурі 22—25 °С. Для подальших досліджень з модифікованих мембран вирі-

зали зразки розміром 1x1 см.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. При синтезі МІП важливо було враховувати взаємодії, які відбуваються за участі ФМ: з одного боку, завдяки ковалентному зв'язуванню, він може вбудовуватися в структуру сітчастого полімеру, а з другого — завдяки водневим зв'язкам утворювати стабільний комплекс з молекулами аналіту. Утворення зв'язку між групами молекул ФМ і аналітом обумовлює формування просторово-геометричних (комплементарних аналіту за формою та розташуванням функціональних груп) сайтів зв'язування в імпринтованих полімерах, які в подальшому відіграють роль штучних рецепторів, здатних селективно розпізнавати молекули аналіту, тобто креатиніну. Отже, синтезу будь-яких МІП мають передувати дослідження взаємодії між ФМ і аналітом — утворення сталого комплексу.

Можливість утворення сталого комплексу з АМПСК та його особливості вивчали методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведено спектри індивідуальних компонентів — креатиніну, АМПСК та їхньої суміші. ІЧ-спектр суміші креатиніну з кислотою на відміну від спектрів індивідуальних компонентів характеризується появою нових смуг, зокрема при 1710, 1767 і 1800 см⁻¹. Смуга при 1710 см⁻¹ може бути пояснена утворенням у суміші $-C=N^+$ (смуга $\nu C=N^+$ на 20—50 см⁻¹ вище за таку для вільної $\nu C=N$ [22, 23], для індивідуального креатиніну цю смугу спостерігаємо при 1668 см⁻¹). Автори роботи [24] припускають, що у випадку взаємодії кислот з креатиніном утворюється комплекс з переносом протону та пояснюють появу

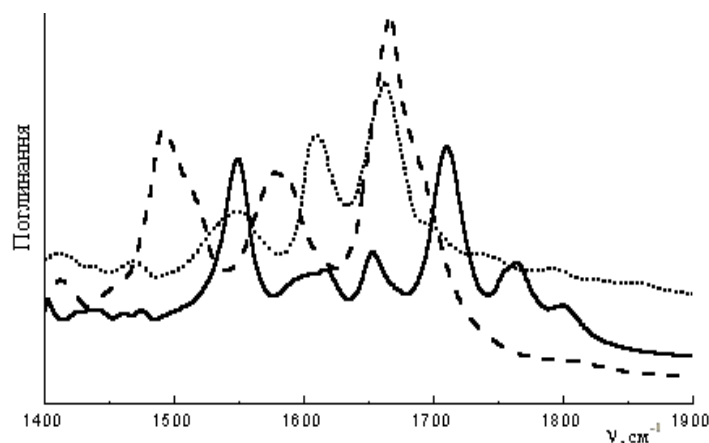


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів поглинання в області 1400—1900 см^{-1} для креатину (---), АМПСК (...) і суміші креатину та АМПСК (—).

смуг в області 1750—1800 см^{-1} протонуванням іміногрупи креатину. Отже, поява на спектрах додаткових смуг свідчить про взаємодію креатину з кислотою. Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії доводять, що взаємодія між креатином та АМПСК відбувається за рахунок утворення комплексу з переносом протона.

Вивчення сорбційної можливості композиційних матричних та контрольних мембран з різними ФМ — ІК, МАК, АМПСК — проводили з розчину креатину однакової концентрації 500 мкМ. Адсорбований поверхневим шаром мембран креатин, що визначали, як описано вище, забарвлював тонкі полімерні плівки в помаранчево-червоний колір. Припускали, що утворення водневих зв'язків між креатином та ФМ відбувається вже на стадії сорбції креатину, їх кількість збільшується при проведенні реакції Яффе. В лужному середовищі встановлюється водневий зв'язок між пікрат-іоном та молекулою креатину, вже зафіксованою водневими зв'язками з ФМ, що веде до утворення більш складного забарвленого комплексу ФМ—креатин—пікрат. З рис. 2 видно, що найбільше забарвлюються матричні МІП-мембрани, синтезовані за принципом ВПС з МАК як ФМ, у них найвищі показники відносних значень інтенсивності забарвлення. Значення інтенсивності забарвлення МІП та контрольних мембран наведені на рис. 3, з якого видно, що композиційні мембрани, поверхня яких модифікована з АМПСК, найбільш відрізняються за забарвленням від контрольних зразків цієї ж серії: різниця забарвлення між композиційною мембра-

ною та контрольною (ФМ — АМПСК) складає 90.2 відн.од. Різниця відносного забарвлення між матричною та контрольною МІП-мембраною, яка синтезована з МАК як ФМ, дорівнювала лише 81.2 відн.од. Імовірно, в шарі молекулярно-імпринтованого полімеру на поверхні композиційної мембрани, порівняно з МІП-мембраною, утворюється більша кількість сайтів зв'язування, які можуть взаємодіяти з креатином. Про що свідчить і більш стійке помаранчево-червоне забарвлення комплексів з креатином.

Порівнюючи співвідношення інтенсивності забарвлення МІП та контрольних мембран, можемо визначити ефективність проведеного імпринтингу.

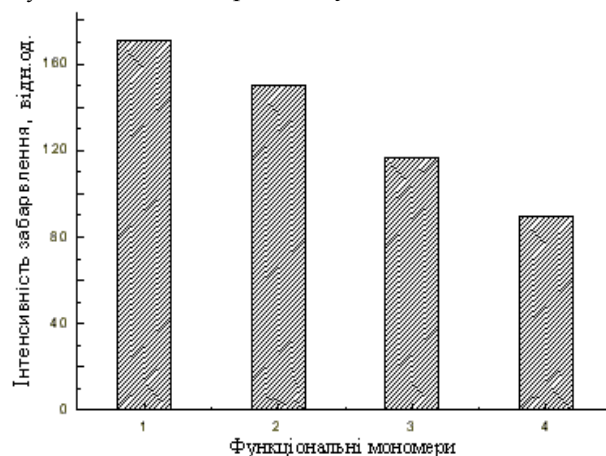


Рис. 2. Залежність інтенсивності забарвлення креатин-селективних МІП та композиційних мембран від типу ФМ, застосованого при синтезі: 1 — МАК; 2 — ІК; 3 — АМПСК; 4 — композиційна мембрана з АМПСК.

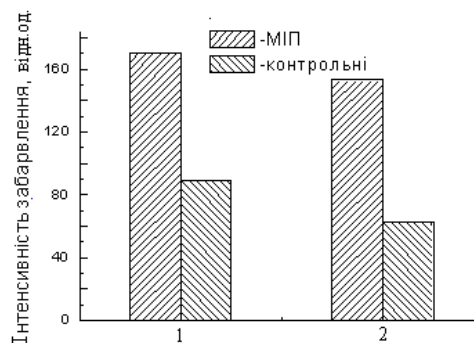


Рис. 3. Інтенсивність забарвлення МІП та контрольних мембран у залежності від ФМ, застосованого при синтезі: 1 — мембрани, синтезовані з ФМ—МАК; 2 — композиційні мембрани, модифіковані з АМПСК.

На рис. 4 добре видно, що найбільше відносне значення ефективності імпринтингу 1.62 відн. од. показали матричні ВПС мембрани, в які вводили ІК в якості ФМ, тоді як відносне значення ефективності імпринтингу композиційних мембран з АМПСК нижче і дорівнює 1.43 відн. од. Але композиційні мембрани продемонстрували більш стійке забарвлення, порівняно з синтезованими МІП за принципом ВПС, які на додаток мали невисоку продуктивність та були крихкими. Тому в подальших експериментах основу тест-систем склали композиційні ПВДФ-мембрани.

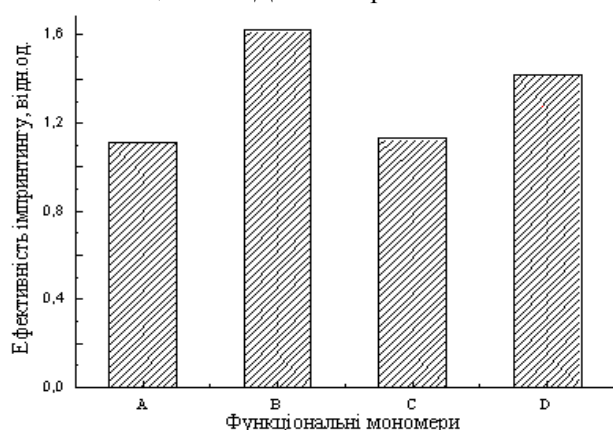


Рис. 4. Залежність ефективності імпринтингу матричних МІП-мембран від введеного ФМ: А – МАК, В – ІК, С – АМПСК, D – композиційної мембрани з АМПСК.

Щоб продемонструвати принципову можливість створення тест-систем на основі МІП-мембран для визначення креатиніну, необхідно було отримати калібрувальну залежність концентрація—ступінь забарвлення, за якою в подальшому можна було б визначати концентрацію креатиніну, сорбованого полімерною мембраною. Тому для отримання такої залежності досліджували водні розчини креатиніну з концентраціями від 250 до 2000 мкМ. У кожен з них занурювали модифіковану МІП-мембрану, синтезовану з АМПСК як ФМ, і далі, як було описано вище, проводили визначення креатиніну. З рис. 5 видно, як зі зміною концентрації креатиніну в розчині змінюється забарвлення МІП-мембран від майже чорного до ледь сірого. В дійсності кольорова гама забарвлених МІП охоплює широкий діапазон відтінків і змінюється від темно-помаранчевого до ледь жовтого. При найбільшій концентрації креатиніну у розчині (2000 мкМ) тест-системи мають найбільш темне забарвлення помаранчевого кольору, а при

найменшій концентрації (250 мкМ) тест-системи ледве забарвлені, світло-жовті. Це свідчить про кореляцію між ступенем забарвлення МІП і концентрацією креатиніну в розчині. Отримане забарвлення стійке, не змінюється впродовж місяців. На рис. 6 наведено залежність інтенсивності забарвлення від концентрації креатиніну в розчині. Для оцінки селективності креатинін-селективних тест-систем на основі МІП-мембран використовували ряд речовин-інтерферентів, які можуть заважати визначенню креатиніну в реальних зразках, тому що також здатні утворювати забарвлені пікратні комплекси при проведенні реакції Яффе. В нашому експерименті випробовували водні розчини креатиніну та інтерферентів — глюкози, сечовини, креатину та саркозину, які мали сталу концентрацію 500 мкМ. У кожен з них занурювали композиційну МІП-мембрану, синтезовану з АМПСК як ФМ, і далі, як було описано вище, проводили визначення креатиніну. Як видно з рис. 7, умови проведення реакції Яффе підібрані таким чином, що помаранчеве забарвлення набувають тільки МІП-мембрани, які адсорбували з розчину креатинін більш ефективно порівняно до його потен-



Рис. 5. Залежність ступеня забарвлення модифікованих молекулярно-імпринтованим полімером композиційних мембран від концентрації водних розчинів креатиніну, з яких було проведено сорбцію.

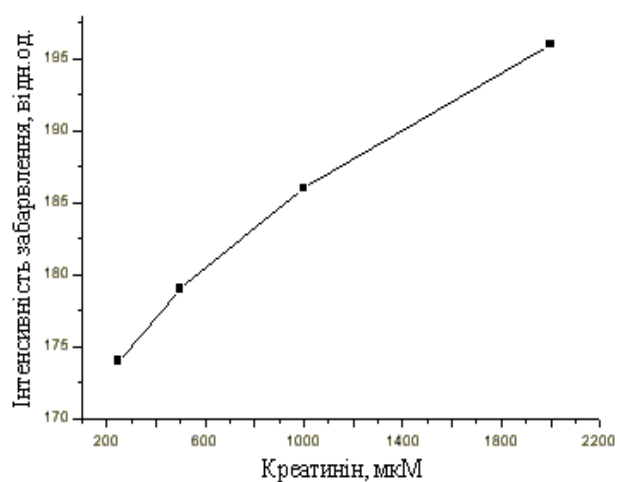


Рис. 6. Залежність інтенсивності забарвлення композиційних МІП-мембран від вмісту креатиніну у розчині.

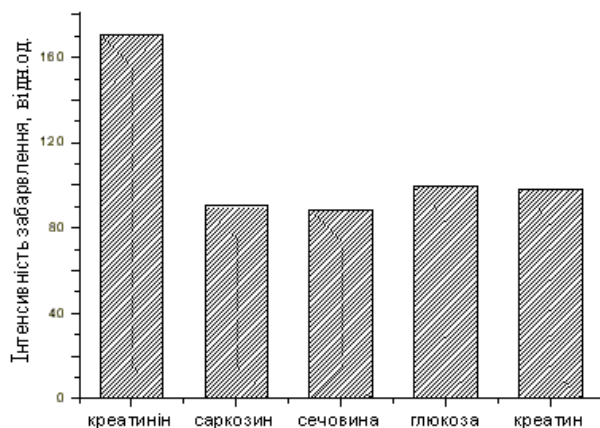


Рис. 7. Селективність креатинін-імпринтованих композитних мембран.

ційних інтерферентів (креатину, саркозину, глюкози та сечовини).

ВИСНОВКИ. З поєднанням технологій молекулярного імпринтингу та принципу взаємопроникних полімерних сіток отримано нові синтетичні колориметричні тест-системи на основі молекулярно-імпринтованих полімерів для селективного визначення патологічних концентрацій креатиніну. Такі системи прості у використанні і працюють за принципом “лакмусового папірця”. Інтервал визначення концентрації креатиніну за допомогою запропонованих тест-систем знаходиться в межах від 2000 до 250 мкМ.

РЕЗЮМЕ. При совмещении технологий молекулярного импринтинга и принципа взаимопроницающих полимерных сеток получены молекулярно-импринтированные акрилат-олигоуретан-акрилатные и композиционные креатинин-селективные полимерные мембраны. Продемонстрирована возможность использования полученных МИП-мембран в качестве принципиально новых полимерных колориметрических тест-систем, работающих по принципу “лакмусовой бумажки”, для количественного определения патологических концентраций креатинина. Интервал определения концентрации креатинина находится в пределах от 2000 до 250 мкМ.

SUMMARY. Combining the molecular-imprinting technology and formation principal of interpenetrating polymer networks the molecularly-imprinted acrylate-urethaneacrylate and composite creatinine-selective polymer membranes were developed. Possibility of application of MIP membranes synthesized as a new polymer colorimetric test-

system for quantitative assessment of creatinine was shown. The test-system is very easy in operating and works as a litmus paper. The range of creatinine concentrations detection lies between 2000 to 250 мкМ.

1. Wulff G. // *Reactive Polymers*. -1991. -**15**. -P. 233—247.
2. Turner N.W., Holmes N., Brisbane C. et al. // *Soft Matter*. -2009. -**5**. -P. 3663—3671.
3. McCluskey A., Holdsworth C.I., Bowyer M.C. // *Org. Biomol. Chem.* -2007. -**5**. -P. 3233—3244.
4. Sergeyeva T.A., Brovko O.O., Piletska E.V. et al. // *Analyt. Chim. Acta*. -2007. -**582**. -P. 311—319.
5. Sergeyeva T.A., Piletska E.V., Piletsky S.A. et al. // *Materials Sci. Eng. C*. -2008. -**28**. -P. 1472—1479.
6. Sergeyeva T.A., Piletsky S.A., Piletska E.V. et al. // *Macromolecules*. -2003. -**36**. -P. 7352—7357.
7. Ramanavicius A. // *Analyt. Bioanal. Chem.* -2007. -**387**, № 5. -P. 1899—1906.
8. Hsiue G.H., Lu P.L., Chen J.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2004. -**92**, № 5. -P. 3126—3134.
9. Benkert A., Scheller F., Schossler W. et al. // *Analyt. Chem.* -2000. -**72**, № 5. -P. 916—921.
10. Magalhaes Julia M.C.S., Machado Adelio A.S.C. // *Analyst*. -2002. -**127**, № 8. -P. 1069—1075.
11. Rasmussen C.D., Andersen J. E.T., Zachau-Christiansen B. // *Analyt. Lett.* -2007. -**40**, № 1. -P. 39—52.
12. Sergeyeva T.A., Piletsky S.A., Brovko A.A. et al. // *Analyst*. -1999. -**124**. -P. 331—334.
13. Sergeyeva T.A., Piletsky S.A., Brovko A.A. et al. // *Analyt. Chim. Acta*. -1999. -**392**. -P. 105—111.
14. Baggiani C., Anfossi L., Giovannoli C. // *Ibid.* -2007. -**591**, № 1. -P. 29—39.
15. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наук. думка, 1979.
16. Ranby B. // *Polym. Eng. Sci.* -1998. -**38**, № 8. -P. 829—836.
17. Спирин Ю.Л., Лунатов Ю.С., Магдинец В.В. и др. // *Высокомолекуляр. соединения*. -1968. -**A10**. -С. 2116—2121.
18. Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A. et al. // *Materials Sci. Eng. C*. -2010. -№ 30. -P. 431—436.
19. Butler A.R. // *Clin. Chim. Acta*. -1976. -**59**. -P. 227—232.
20. Vasiliades J. // *Clin. Chem.* -1976. -**22**, № 10. -P. 1664—1671.
21. Sellergen B. // *INFU*, University of Dortmund, Germany.
22. Sreenivasan K. // *J. Molecular Recognition*. -2006. -**19**. -P. 408—412.
23. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
24. Smith G., White J.M. // *Australian J. Chem.* -2001. -**54**. -P. 97—100.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут молекулярної біології та генетики
НАН України, Київ

Надійшла 13.07.2010

Т.Д. Игнатова, А.Е. Нестеров, Т.Т. Тодосийчук, Ю.В. Маслак

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В НЕНАПОЛНЕННЫХ И НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Методом обращенной газовой хроматографии исследован процесс фазового разделения в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях полиметилметакрилата (ПММА) с полибутилметакрилатом (ПБМА), нанесенных на стеклянную подложку. Для смесей ПБМА/ПММА с преимущественным содержанием ПММА обнаружены два температурных перехода, один из которых относится к температуре стеклования выделившейся фазы, состоящей практически из чистого ПММА, а второй — к температуре стеклования граничного (поверхностного) слоя, образованного адсорбционным взаимодействием ПММА как с поверхностью стеклянной подложки, так и с поверхностью наполнителя.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что фазовое разделение в большинстве полимерных смесей, как правило, является неравновесным и неполным вследствие кинетических ограничений, обусловленных высокой вязкостью полимер-полимерных систем. При этом формируется двухфазная структура смеси, в которой составы разделившихся фаз не достигают равновесных значений, а соответствуют тем ограничивающим условиям, в которых структура данной смеси “замораживается” [1]. Для достижения равновесных составов важно найти такие условия фазового разделения, которые являются наиболее близкими к равновесным. Такие квазиравновесные условия могут быть созданы, например, при тепловой обработке смеси в различных температурно-временных режимах [2—4].

Ранее [3] при исследовании теплового воздействия на фазовое разделение в бинарной полимерной системе с нижней критической температурой смешения (НКТС) (полиметилметакрилат (ПММА)/поливинилацетат (ПВА)) методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) было показано, что даже после первого нагрева исходной однофазной смеси выше температуры фазового разделения, кроме двух фаз, обогащенных одним из компонентов, образуется и фаза, состоящая из чистого ПММА. При последующих циклах нагрев—быстрое охлаждение температуры переходов фаз смещаются к температурам переходов равновесных фаз. При некритических составах исходной смеси фазоразделенные области состоят почти из чистых компонентов, в то время как для критического состава доля выделившегося чистого ПММА увеличивается с каждым последующим циклом нагревания—охлаждения. Отметим, что это система с НКТС, где фазовое разделение происходит при тем-

пературах, намного превышающих температуры стеклования (T_g) компонентов.

В смесях с верхней критической температурой смешения (ВКТС) из-за кинетических ограничений, обусловленных большой вязкостью полимерных систем, фазовое разделение происходит очень медленно, а в некоторых случаях может быть даже полностью заторможено, если температуры фазового разделения близки к температурам стеклования [1]. В связи с этим интересным представлялось изучение теплового воздействия на полноту фазового разделения первоначально приготовленной однофазной смеси полимеров с ВКТС при ее термообработке. Такие исследования были проведены нами для смесей термодинамически несовместимых полимеров ПММА и полибутилметакрилата (ПБМА), приготовленных из растворов в растворителе, в котором смеси однофазны и при быстром испарении которого не успевают разделиться на две фазы (“замороженное” однофазное состояние). Кроме того, исследовали влияние дисперсного наполнителя на процесс фазового разделения в этой системе.

Выбор этой системы обусловлен тем, что температура стеклования одного из компонентов (ПБМА) достаточно низкая (300 К), вследствие чего следовало ожидать, что температуры стеклования разделившихся фаз будут также достаточно низкими (существенно ниже температуры стеклования ПММА (387 К)), чтобы проводить нагревание смесей до температур, где еще не происходит заметная термодеструкция образцов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектами исследования были смеси промышленных ПММА ($M_n = 1.1 \cdot 10^5$ г/моль, $M_w/M_n = 2.3$) и ПБМА ($M_n = 1.82 \cdot 10^5$ г/моль, $M_w/M_n = 2.1$).

Температуры стеклования полимеров и образующихся в процессе фазового разделения фаз в наполненных и ненаполненных смесях определяли методом ОГХ по изгибам на зависимости логарифма удерживаемого объема сорбата (толуола) $\ln V_g$ от обратной температуры [6].

Ненаполненные образцы были приготовлены растворением полимеров и их смесей в метилхлориде с последующим добавлением в растворы стеклянных шариков диаметром от 0.3 до $0.5 \cdot 10^{-3}$ м таким образом, чтобы получить на их поверхности 10 %-е (по массе) покрытие, которое обычно используется в газохроматографических экспериментах. Далее растворитель удаляли, быстро испаряя его при непрерывном перемешивании раствора в ротационном вакуумном испарителе.

Наполненные образцы получали добавлением в приготовленные растворы смесей аэросила А-175 с удельной поверхностью $S_{уд} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ в количестве 10 % от массы исходной смеси и после перемешивания в течение 8 ч наносили на стеклянные шарики таким же способом. Высушенными стационарными фазами заполняли стеклянные колонки длиной 45 см и диаметром 8 мм, которые помещали в хроматограф Chrom-41 (Чехословакия) и кондиционировали около 7 ч при температуре 353 К в потоке азота (скорость течения 13—17 $\text{см}^3/\text{мин}$). Вводилась поправка на сжимаемость газа-носителя в колонке.

На рис. 1 приведены типичные диаграммы удерживания для ненаполненных и наполненных смесей ПММА с ПБМА, предварительно прогретых в колонке выше температуры стеклования ПММА (для удобства зависимости $\ln V_g = f(1/T)$ сдвинуты по оси ординат). Видно, что эти диаграммы имеют классическую форму вблизи температурных переходов [6] (в данном случае температур стеклования, поскольку оба полимера аморфны). На каждой кривой наблюдаются, по крайней мере, два четких температурных перехода, которые можно отнести к температурам стеклования разделившихся фаз. Определенные из диаграмм удерживания температуры этих переходов для ненаполненных и наполненных смесей ПММА с ПБМА в зависимости от состава приведены на рис. 2. (Поскольку T_c ПБМА и возможных фаз, обогащенных ПБМА, достаточно низкие, оценить их методом ОГХ нельзя, так как при таких низких температурах поддерживать постоянство температуры колонок затруднительно).

Наблюдаемые на зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ два

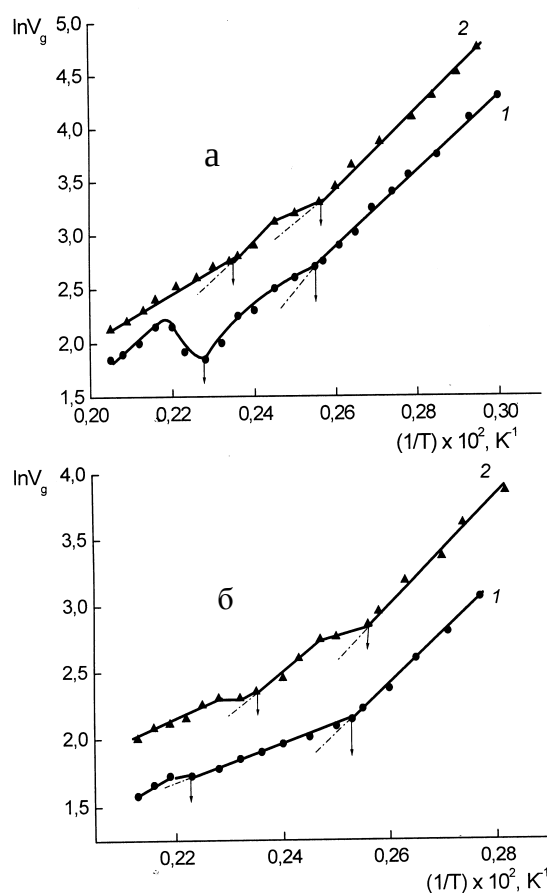


Рис. 1. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры для ненаполненных (а) и наполненных 10 % мас. аэросила (б) смесей ПБМА/ПММА состава 20/80 (1) и 30/70 (2). Сорбат – толуол.

температурных перехода (рис. 1, а) для ненаполненных смесей с преимущественным содержанием ПММА нельзя отнести к температурам стеклования двух разделившихся фаз (первой, обогащенной ПБМА, и второй, обогащенной ПММА), поскольку температура первого перехода практически равна температуре стеклования чистого ПММА (рис. 2, а, кривая 1). Очевидно, что при прогреве смесей такого состава выделяется фаза, состоящая из чистого ПММА. С увеличением содержания ПБМА в смесях температура этого перехода понижается, свидетельствуя о том, что в этой фазе уже присутствует ПБМА, причем его количество увеличивается с ростом содержания ПБМА в смеси. Для наполненных смесей температура первого перехода (рис. 1, б) практически не зависит от состава смеси и близка к температуре стеклования индивидуального наполненного ПММА

(рис. 2, б, кривая 1). Можно предположить, что выделяющаяся в этом случае фаза также состоит из чистого ПММА.

Характерной особенностью данной системы является наличие вторых температурных переходов для смесей с преимущественным содержанием ПММА (рис. 1), температуры которых существенно выше температуры стеклования ПММА (рис. 2).

Для анализа причин появления этих переходов нами использованы представления об изменении структуры и физико-химических свойств полимеров, которое связано с наличием границы раздела фаз и адсорбционным взаимодействием на этой границе [7]. Известно, что адсорбционное взаимодействие с поверхностью наполнителя ограничивает подвижность макромолекул. Ограничение подвижности макромолекул в адсорбционных слоях независимо от того, вызвано ли оно энер-

гетическим взаимодействием с поверхностью или геометрическим, энтропийным фактором, приводит к увеличению времени релаксации в этих слоях. При этом ограничение подвижности распространяется до расстояний в десятки и сотни нанометров [8]. Это объясняется тем, что изменение подвижности адсорбированной цепи в результате ее взаимодействия с другими цепями передается на макромолекулы, не адсорбированные поверхностью, то есть возникает поверхностный (граничный) слой со свойствами, отличающимися от таковых в объеме, в частности, повышается его температура стеклования. Так, например, в работе [9] методом ОГХ нами была определена зависимость температуры стеклования адсорбционных слоев полистирола (ПС) на стеклосферах с $S_{уд} = 0.25 \text{ м}^2/\text{г}$ от их толщины (толщину адсорбционного слоя изменяли, варьируя концентрацию раствора, из которого проводилась адсорбция). Было обнаружено, что температура стеклования в адсорбционных слоях ПС малых толщин ($< 20 \text{ нм}$) на стекле на 30 К выше, чем для сравнительно толстых пленок. С ростом толщины слоя T_c снижается. При толщине слоя приблизительно 20 нм дальное действие твердой поверхности уменьшается и наблюдается резкое снижение T_c . Затем начинается монотонное понижение T_c и при толщине $\sim 250 \text{ нм}$ она становится равной T_c в блоке. Увеличение температур стеклования наблюдалось и для ПС и ПММА при наполнении их частицами кварца [7].

Вторые температурные переходы, наблюдаемые нами в смеси ПБМА/ПММА, очевидно, также можно объяснить наличием граничных (поверхностных) слоев, образованных в результате адсорбционного взаимодействия макромолекул более полярного ПММА [10] как с поверхностью стеклянной подложки в ненаполненных смесях, так и с поверхностью подложки и аэросила в наполненных смесях, температуры стеклования которых выше, чем температура стеклования ПММА в блоке. При этом для наполненных смесей второй температурный переход проявляется в большем диапазоне составов, чем для ненаполненных, что можно объяснить увеличением общей площади адсорбционной поверхности из-за наличия аэросила и, следовательно, большей долей адсорбционного слоя.

В работе [11] была продемонстрирована также возможность обнаружения двух температур стеклования и в наполненных индивидуальных полимерах. Так, например, для ПВА, наполненного

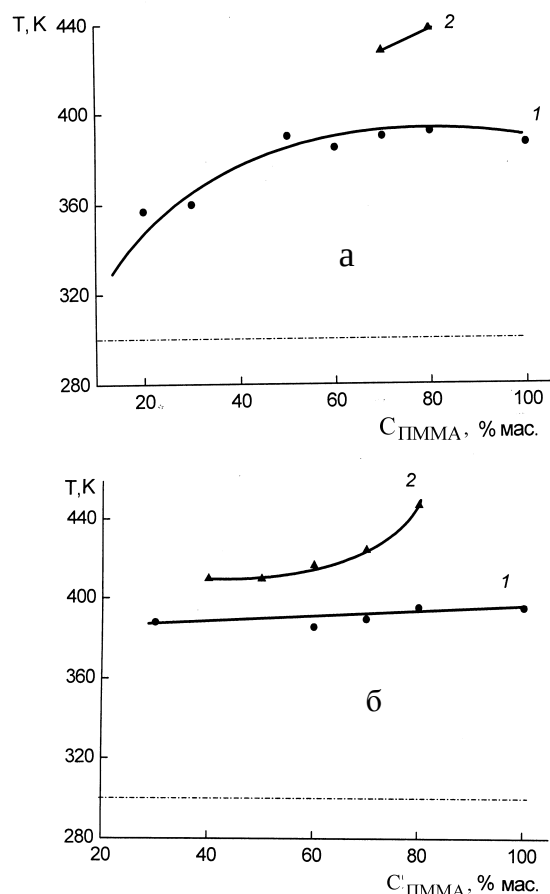


Рис. 2. Зависимость температур первого (1) и второго (2) переходов от состава для ненаполненных (а) и наполненных 10 % мас. аэросила (б) смесей ПБМА/ПММА. Пунктир — температура стеклования ПБМА.

10 % мас. кремнезема (диаметр частиц $d=7$ нм, удельная поверхность $S_{уд} \approx 400$ м²/г), на температурной зависимости $\tan \delta$, измеренного методом динамической механической спектроскопии на частоте 0.33 Гц, обнаружены два пика (около 333 и 423 К). При этом, если ненаполненный ПВА начинает течь при температуре немного выше 373 К, то наполненный не течет даже при 473 К. Аналогично две температуры стеклования обнаружены и для наполненных 10 % мас. кремнезема ПС, ПММА и поливинилпиридина. Появление вторых температур стеклования в наполненных полимерах авторы [11] связали с образованием межфазных областей (поверхностных слоев) на границе раздела с наполнителем, в которых подвижность цепей уменьшается вследствие их локальной упорядоченности и потери конфигурационной энтропии сегментов вблизи твердой поверхности.

При наполнении исследованных в работе [11] полимеров 10 % мас. кремнезема с существенно меньшей удельной поверхностью ($S_{уд} \approx 1$ м²/г) две температуры стеклования не обнаруживаются. Отметим также, что вторые температурные переходы, которые можно было бы связать с температурой стеклования граничных слоев, не наблюдались и в смесях, нанесенных на инертную подложку (например, в смесях ПММА с ПВА, нанесенных на Хроматон с $S_{уд} = 6$ м²/г и обработанный диметилдихлорсиланом, несмотря на несколько циклов нагрев—охлаждение [3]). Отсюда следует, что реально обнаружить две температуры стеклования в наполненных полимерах или нанесенных на активную подложку можно в образцах со сравнительно близким количеством полимера в блоке и в граничном слое. С этой точки зрения метод ОГХ является достаточно эффективным для таких целей, поскольку именно в этом методе имеется возможность изменять соотношение количества полимера в блоке и граничном слое путем регулирования толщины полимерной пленки на твердой подложке.

При этом более четко температурные переходы проявляются при использовании сорбатов с меньшим парциальным давлением при высоких температурах и нанесении полимеров на твердую подложку из хороших растворителей. Проведение исследований в таких условиях дает наиболее досто-

верные результаты по определению температурных переходов в полимерах и их смесях [6].

РЕЗЮМЕ. Методом оберненої газової хроматографії досліджено процес фазового поділу в ненаповнених і наповнених аеросилом сумішах поліметилметакрилату (ПММА) з полібутилметакрилатом (ПБМА), нанесених на скляну підкладку. Для сумішей ПБМА/ПММА з переважним вмістом ПММА виявлено два температурні переходи, один з яких відповідає температурі склування виділеної фази практично із чистого ПММА, а другий — температурі склування граничного (поверхневого) шару, сформованого адсорбційною взаємодією ПММА як з поверхнею скляної підкладки, так і з поверхнею наповнювача.

SUMMARY. The process of phase separation in unfilled and filled with silica fumed blends of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) deposited on a glass support were investigated by inverse gas chromatography. Two transition temperatures were observed for the PBMA/PMMA blends with dominating amount of PMMA. The first of them is the glass temperature of evolved phase consisting of almost pure PMMA, and the second is the glass temperature of surface layer formed by adsorption interaction of PMMA both with a glass support and with a filler surface.

1. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co, 1997.
2. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С., Игнатова Т.Д. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1975. -№ 7. -С. 629—632.
3. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. // Polym. Networks Blends. -1994. -4, № 3-4. -Р. 213—218.
4. Nishimoto M., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. -1991. -32, № 2. -Р. 272—278.
5. Gritsenko O.T., Nesterov A.E. // Europ. Polym. J. -1991. -27, № 4-5. -Р. 455—459.
6. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. -Киев: Наук. думка, 1988.
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.
8. Kwei T.K., Kumins C.A. // J. Appl. Polym. Sci. -1964. -8, № 3. -Р. 1483—1490.
9. Сергеева Л.М., Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. // Синтез и физикохимия полимеров. -Киев: Наук. думка, 1975. -№ 16. -С. 102—107.
10. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. -Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. -Киев: Наук. думка, 1984.
11. Tsagaropoulos G., Eisenberg A. // Macromolecules. -1995. -28, № 1. -Р. 396—398.