

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
С. В. ВОЛКОВ

Заместители главного редактора
А. Г. БЕЛОУС
В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ
В. П. АНТОНОВИЧ
В. Н. БЕЛЯКОВ
А. И. ВОВК
В. В. ГОНЧАРУК
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. П. КУХАРЬ
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Э. В. ПАНОВ
В. И. ПЕХНЬО
А. Ф. ПОПОВ
Н. С. СЛОБОДЯНИК
Ю. И. ТАРАСЕВИЧ
И. О. ФРИЦКИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А. Г. БЕЛОУС, А. И. ВОВК, А. А. ОМЕЛЬЧУК
Редактор П. А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 12.02.2015. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 90 экз. Заказ 4143.

Типография ИД "Академперіодика". Свидетельство о внесении в Государственный реестр субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 81
январь
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ЧЕРНИЙ В.Я., ДОВБИЙ Я.М., ТРЕТЬЯКОВА И.М., СЕВЕРИНОВСЬКА О.В., ВОЛКОВ С.В. Синтез і властивості фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дегідрацетовою кислотою 3
- МАРЦИНКО О.Е., СЕЙФУЛЛІНА І.Й., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Синтез та рентгеноструктурне дослідження 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманату (IV) нікелю (II) 8
- ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.О., САВЧУК Р.М. Розчинність оксидів кальцію і цирконію в евтектичних розплавах хлоридів кальцію і лужних металів 13
- ТІТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ЧУМАК В.В. Утворення сполук $A_6B_6O_{22}$ з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою ($A = Ca, Ln$, $B = Ti, Nb, Ta$) 17
- РЕПІЧ Г.Г., ОРИСИК С.І., ПЕХНЬО В.І. Синтез та кристалічна будова комплексу $Ag(I)$ з саліциліденгідразоном фенілоцтової кислоти 21

Електрохімія

- КОЗИН Л.Х., БОГДАНОВА А.К. Перенапряга виділення водню з лужного розчину на модифікованому поліметалічним сплавом електроді з нержавіючої сталі 31
- БИК С.В., БЕРСІРОВА О.Л., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Електрокаталітичне окиснення етанолу на сплавах нікелю з індуковано електроспівосадженим вольфрамом 41
- ВАРГАЛЮК В.Ф., ПЛЯСОВСЬКА К.А., ЗАМЯТІНА Г.С. Особливості електроокиснення олова в лужному середовищі 45

Хімія високомолекулярних сполук

- СЛІСЕНКО О.В., БЕЙ І.М., БУДЗИНСЬКА В.Л., ЛЕБЕДЕВ С.В. Синтез і властивості ліофільних органо-неорганічних гібридних гідрогелів 49
- ТКАЧЕНКО І.М., КОБЗАР Я.Л., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез мономерів з фрагментом тетрафтор-1,4-дифеноксібенолу та різними типами реакційноздатних груп 50
- КОСЯНЧУК Л.Ф., СТРАТИЛАТ М.С., КОЗАК Н.В., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Вплив барвників феноле-нонового ряду на формування поліуретанів 56
- УМЕРОВА С.О., ДУЛІНА І.О., РАГУЛЯ А.В. Вплив пластифікації на реологічні властивості розчинів полімеру 62

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ЧЕРНИЙ В.Я., ДОВБИЙ Я.М., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., ВОЛКОВ С.В. Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой 3
- МАРЦИНКО Е.Э., СЕЙФУЛЛИНА И.И., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Синтез и рентгеноструктурное исследование 1-гидроксиэтилдифосфонатогерманата (IV) никеля (II) 8

ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.А., САВЧУК Р.Н. Растворимость оксидов кальция и циркония в эвтектических расплавах хлоридов кальция и щелочных металлов	13
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЧУМАК В.В. Образование соединений $A_6B_6O_{22}$ с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой ($A = Ca, Ln$, $B = Ti, Nb, Ta$)	17
РЕПИЧ Г.Г., ОРЫСЫК С.И., ПЕХНЬО В.И. Синтез и кристаллическое строение комплекса $Ag(I)$ с салицилиденгидразоном фенилуксусной кислоты	21

Электрохимия

КОЗИН Л.Ф., БОГДАНОВА А.К. Перенапряжение выделения водорода из щелочного раствора на модифицированном полиметаллическим сплавом электроде из нержавеющей стали	31
БЫК С.В., БЕРСИРОВА О.Л., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Электрокаталитическое окисление этанола на сплавах никеля с индуцированно электросоосажденным вольфрамом	41
ВАРГАЛЮК В.Ф., ПЛЯСОВСКАЯ Е.А., ЗАМЯТИНА А.С. Особенности электроокисления олова в щелочной среде	45

Химия высокомолекулярных соединений

СЛИСЕНКО О.В., БЕЙ И.Н., БУДЗИНСКАЯ В.Л., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Синтез и свойства лиофильных органо-неорганических гибридных гидрогелей	49
ТКАЧЕНКО И.М., КОБЗАРЬ Я.Л., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез мономеров с фрагментом тетрафтор-1,4-дифеноксibenзола и различными типами реакционноспособных групп	50
КОСЯНЧУК Л.Ф., СТРАТИЛАТ М.С., КОЗАК Н.В., <u>ТОДОСИЙЧУК Т.Т.</u> Влияние красителей феноленового ряда на формирование полиуретанов	56
УМЕРОВА С.А., ДУЛИНА И.А., РАГУЛЯ А.В. Влияние пластификации на реологические свойства растворов полимера	62

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

CHERNII V.Ya., DOVBII Ya.M., TRETYAKOVA I.N., SEVERINOVSKAYA O.V., VOLKOV S.V. Synthesis and properties of zirconium and hafnium phthalocyanine complexes with dehydroacetic acid	3
MARTSINKO Ye.E., SEIFULLINA I.I., DEMCHENKO P.Yu., GLADYSHEVSKII R.Ye. Synthesis and X-ray structural investigation of germanium(IV) nickel(II) hydroxyethylidenediphosphonate	8
GRYTSAL L.V., OMEL'CHUK A.A., SAVCHUK R.N. Solubility of calcium oxide and zirconium dioxide in eutectic of calcium chloride and alkali metal chloride	13
TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., CHUMAK V.V. Formation of $A_6B_6O_{22}$ compounds with heteroblock slab perovskite-like structure ($A = Ca, Ln$, $B = Ti, Nb, Ta$)	17
REPICH G.G., ORYSYK S.I., PEKHNYO V.I. Synthesis and crystal structure of $Ag(I)$ complex with phenylacetic acid salicylhydrazone	21

Electrochemistry

KOZIN L.F., BOGDANOVA A.K. Overstrain of allocation of hydrogen from an alkaline solution on the electrode modified by a polymetallic alloy from stainless steel	31
BYK S.V., BERSIROVA O.L., KUBLANOVSKII V.S. Electrocatalytic oxidation of ethanol on alloys of nickel and tungsten deposited by induced electrodeposition	41
VARGAL'UK V.F., PLYASOVSKAYA Ye.A., ZAMYATINA A.S. The features of the electrooxidation of tin in an alkaline medium	45

Chemistry of High-Molecular Compounds

SLISENKO O.V., BEI I.N., BUDZINSKAYA V.L., LEBEDEV Ye.V. Synthesis and properties of lyophilic organic-inorganic hybrid hydrogels	49
TKACHENKO I.M., KOBZAR' Ya.L., SHEKERA O.V., SHEVCHENKO V.V. Synthesis of monomers with tetrafluoro-1,4-diphenoxybenzene fragment and different types of reactive groups	50
KOSYANCHUK L.F., STRATILAT M.S., KOZAK N.V., <u>TODOSIICHUK T.T.</u> The influence of the phenalenone dyes on the polyurethanes formation	56
UMEROVA S.A., DULINA I.A., RAGULYA A.V. Effect of plastification on rheological properties of polymer solutions	62

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

В.Я.Черний, Я.М.Довбий, И.Н.Третьякова, О.В.Севериновская, С.В.Волков

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТОЙ *

Синтезированы новые фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой в качестве внеплоскостного лиганда, предложены три способа их синтеза. Методами масс-спектрометрии, ПМР-спектроскопии, ЭСП определены состав, строение и спектральные свойства полученных соединений. Установлено, что к центральному атому фталоцианиновых комплексов координируются два лиганда дегидрацетовой кислоты в *цис*-положение.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к синтезу и исследованию фталоцианиновых комплексов металлов (РсМ) обусловлен их использованием в создании функциональных материалов для микроэлектроники, сенсоров, фотоники [1]. Физические и химические свойства фталоцианиновых систем зависят от наличия периферических заместителей в макроцикле и их природы, электронного строения центрального атома металла. РсМ, содержащие центральный атом металла с высоким координационным числом, имеют дополнительную возможность координации лигандов вне плоскости макроцикла, которая позволяет модифицировать их функциональные характеристики и влиять на спектральные свойства.

Методы модификации фталоцианиновых комплексов путем реакций лигандного обмена при центральном атоме металла макроцикла, описанные в работах [2–5], позволили получить фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с различными дикарбонильными лигандами, включая такие пространственно затрудненные, как метоксидипивалоилметан [2, 3], изопропилацетат [4], производные пиразолона [5]. Координация дикарбонильных внеплоскостных лигандов к центральному атому оказывает влияние на электронное сопряжение макромолекулы, ее дипольный момент, пространственное строение и межмолекулярное взаимодействие, а также спектральные свойства.

Доступность методов синтеза фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с ацетил-

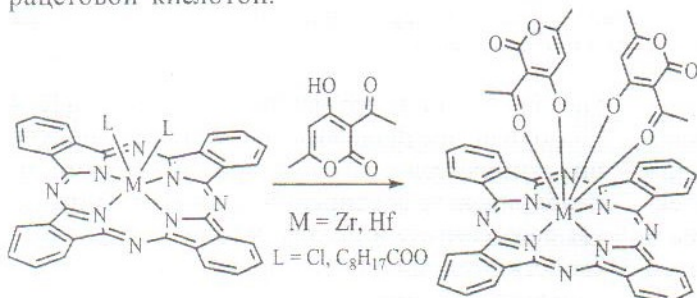
ацетонатными и кетозэфирными лигандами [2–4] позволила предположить возможность получения комплексов с другими представителями дикарбонильных соединений. Данная работа посвящена синтезу и исследованию спектральных свойств фталоцианинов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой.

Дегидрацетовая кислота (Hdha) (3-ацетил-4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он) является производным пирона, она существует в виде двух таутомерных форм с внутримолекулярной водородной связью [6], что характерно для дикарбонильных соединений.

В литературе описаны комплексы дегидрацетовой кислоты с ионами алюминия, цинка, меди (II), бериллия, марганца (II) и другими металлами. Дегидрацетовая кислота применяется как комплексообразователь в аналитической химии при гравиметрическом определении меди, алюминия и бериллия [7]. Ее аннелированный аналог — 3-ацетил-4-гидроксикумарин предложен для определения ионов титана (IV), церия (IV), тория (IV), урана (VI) и железа (II) [8–12]. Данные РСА, полученные для комплексов дегидрацетовой кислоты с марганцем (II) ($Mn(dha)_2(CH_3OH)_2$) [13], цинком и кадмием, подтверждают образование хелатных комплексов, в которых атом металла координирован через 3-ацетильные и 4-оксигруппы дегидрацетовой кислоты [14]. Электронное строение и характеристики колебательных спектров комплексов переходных металлов с дегидрацетовой кислотой приведены в работе [15].

* Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ—НАНУ, проект 5972.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Комплексы фталоцианинов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой получены тремя способами, которые отличаются использованием дихлоридо- (PcMCl_2 , где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) или диалканато фталоцианинов циркония и гафния ($\text{PcM}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$) в качестве исходных соединений, а также проведением синтеза в органических растворителях или в водной среде. Ниже представлена схема синтеза фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой:



Первый способ синтеза аналогичен описаным ранее методикам получения фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с различными дикарбонильными лигандами исходя из PcMCl_2 [2–4] в среде органического растворителя. Поскольку PcMCl_2 практически не растворимы в основных органических растворителях, синтез комплексов происходит в гетерофазной среде. Возможность образования комплексов в гетерофазных условиях натолкнула нас на идею проведения синтеза в водной среде. В литературе такой способ синтеза не описан, нами в данной работе впервые показана возможность получения фталоцианиновых комплексов $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ и $\text{PcHf}(\text{dha})_2$ в водной среде (табл. 1). Преимуществом метода является отказ от высококипящих органических растворителей. Однако выходы реакций при этом ниже (табл. 1), а процедура выделения конечного продукта сложнее, чем по первому методу.

В отличие от PcMCl_2 фталоцианиновые комплексы циркония и гафния с карбоксилатными внеплоскостными лигандами $\text{PcM}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$, где $n = 7–12$, хорошо растворяются в толуоле, ксилоле, ДМСО и других органических растворителях. Таким образом, третий способ синтеза $\text{PcM}(\text{dha})_2$ заключается в использовании $\text{PcM}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$ в качестве исходных соедине-

ний, что позволило проводить синтез в гомогенных условиях. Это привело к сокращению времени проведения реакций, а также повышению выходов конечных продуктов (табл. 1).

Полученные комплексы представляют собой кристаллические вещества насыщенного синего цвета, которые растворимы в большинстве органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ и др.). Они охарактеризованы данными масс-спектрометрии, ПМР, электронной спектроскопии и элементного анализа.

В масс-спектрах исследованных соединений наблюдаются интенсивные хорошо разрешенные пики, соответствующие массам молекулярных ионов $[\text{PcM}(\text{dha})_2]^+$ (m/z 936 и 1026 для комплексов Zr и Hf соответственно), и пики, отвечающие массам фрагментов с одним отщепленным лигандом $[\text{PcM}(\text{dha})]^+$ (m/z 769 и 859 для комплексов Zr и Hf соответственно) (рис. 1, табл. 2). В области более низких масс обна-

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза и выход $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ и $\text{PcHf}(\text{dha})_2$

Pc-комплекс		Растворитель (среда)	т, ч	Выход, %
синтезированный	исходный			
$\text{PcZr}(\text{dha})_2$	PcZrCl_2	Толуол	3	50
$\text{PcHf}(\text{dha})_2$	PcHfCl_2	Толуол	3	55
$\text{PcZr}(\text{dha})_2$	PcZrCl_2	Вода	3	40
$\text{PcHf}(\text{dha})_2$	PcHfCl_2	Вода	3	42
$\text{PcZr}(\text{dha})_2$	$\text{PcZr}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$	Толуол	1	75
$\text{PcHf}(\text{dha})_2$	$\text{PcHf}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$	Толуол	1	85

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и рассчитанные массы фрагментов комплексов $\text{PcM}(\text{dha})_2$

Фрагмент	m/z (эксперимент)	Масса, Da (расчет)
$[\text{PcZr}(\text{dha})_2]^+$	936.05	936.12
$[\text{PcZr}(\text{dha})]^+$	768.9	769.09
$[\text{PcZr}=\text{O}]^+$	619.1	618.05
$[\text{PcHf}(\text{dha})_2]^+$	1026.2	1026.17
$[\text{PcHf}(\text{dha})]^+$	859.1	859.13
$[\text{PcHf}=\text{O}]^+$	709.1	708.09

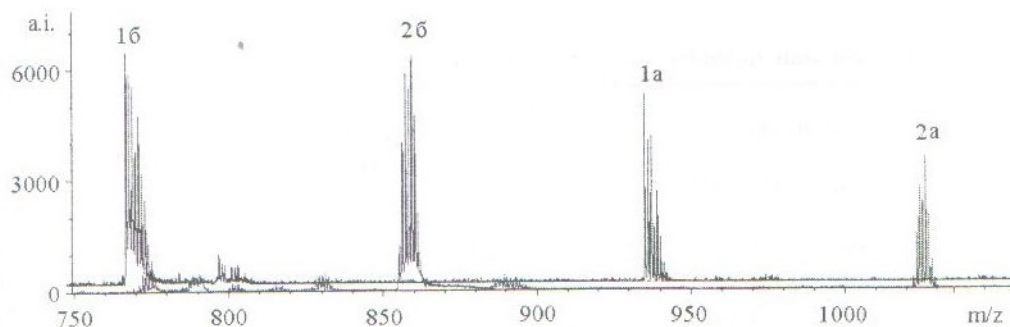


Рис. 1. Фрагменты масс-спектров PcZr(dha)_2 (1) и PcHf(dha)_2 (2).
1a и 2a — молекулярные ионы $[\text{PcM(dha)}_2]^+$, 16 и 26 — фрагменты состава $[\text{PcM(dha)}]^+$.

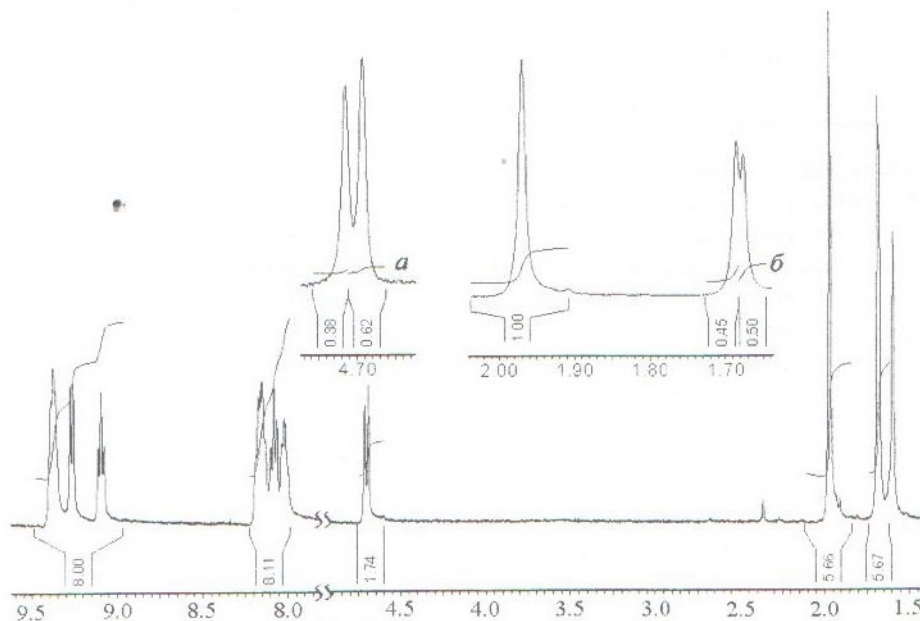


Рис. 2. ПМР-спектр PcZr(dha)_2 . На вставках представлены области пиранового (а) и метильных (б) протонов, которые в симметричных комплексах проявляются в виде синглетов.

ружены пики с массами, соответствующими фрагментам состава $[\text{PcM}=\text{O}]^+$ (m/z 619 и 709).

Положение сигналов в ПМР-спектрах PcZr(dha)_2 (рис. 2) и PcHf(dha)_2 , их морфология в области фенильных протонов фталоцианинового макроцикла и $-\text{CH}=\text{}$ протонов внеплоскостных лигандов подобны приведенным спектрам бис-(ацетилацетонато)фталоцианинов PcM(асас)_2 [16] и бис(трифторацетилацетонато)фталоцианинов $\text{PcM}(\text{CF}_3\text{асас})_2$ [2] (табл. 3).

Как было описано в работе [2], морфология метинового протона во внеплоскостно координированных фталоцианиновых комплексах зависит от симметричности лиганда и возможности образования цис- и транс-изомеров. В слу-

чае симметричного ацетилацетонатного лиганда сигнал метинового протона является синглетом, а для асимметричного β -дикетонатного лиганда расщепляется. В ПМР-спектрах PcM(dha)_2 наблюдается расщепление сигналов $-\text{CH}=\text{}$ протонов лигандов (соотношение интегральных интенсивностей 2:3), а также расщепление сигналов протонов метильных групп с примерно таким же соотношением интенсивностей (рис. 2, вставка). Из этого можно сделать вывод, что PcM(dha)_2 существуют в виде двух изомеров (имеется в виду положение внеплоскостных лигандов друг относительно друга).

Электронные спектры поглощения PcM(dha)_2 практически совпадают и являются типичными

Таблица 3

Данные ПМР-спектроскопии комплексов $PcM(dha)_2$ — σ , м.д.

Комплекс	Рс-лиганд		β -дикарбонильный лиганд		Литература
	H^a (м, 8H)	H^b (м, 8H)	$-CH=$	$-CH_3$	
$PcZr(acac)_2$	9.46	8.16	4.25 с	1.23 (12H, с)	[16]
$PcHf(acac)_2$	9.47	8.18	4.19 с	1.19 (12H, с)	[16]
$PcZr(CF_3acac)_2$	9.46	8.19	4.57 д	1.36 (6H, д)	[2]
$PcHf(CF_3acac)_2$	9.37	8.13	4.44 д	1.19 (6H, д)	[2]
$PcZr(dha)_2$	9.39–9.01	8.37–8.08	4.70 д	2.07 (6H, с) 1.68 (6H, д)	
$PcHf(dha)_2$	9.41–9.01	8.21–8.01	4.67 д	1.96 (6H, с) 1.66 (6H, д)	

для фталоцианиновых комплексов. Они характеризуются В-полосами в области 346 нм, Q-полосами в области 684 нм и ее сателлитами — 616 нм (рис. 3). Уширение Q-полосы свидетельствует о понижении симметрии молекулы в результате присоединения двух дегидрацетовых лигандов, а также дополнительно подтверждает наличие в системе цис- и транс-изомеров.

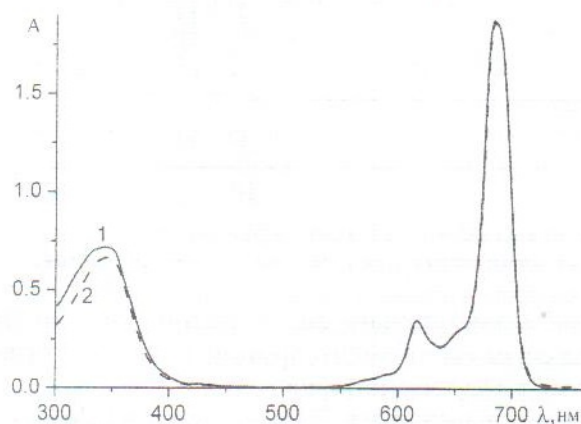


Рис. 3. Электронные спектры поглощения: 1 — $PcZr(dha)_2$; 2 — $PcHf(dha)_2$ ($C_{DMCO} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Синтез ди(дегидрацето) фталоцианинатов циркония и гафния. Способ 1. 0.5 ммоль $PcMCl_2$ суспендировали в 10 мл толуола, добавляли 1.1 ммоль дегидрацетовой кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч, затем смесь фильтровали горячей для отделения непрореагировавших исходных веществ. Продукт оставляли для кристаллизации, выпав-

ший осадок фильтровали, промывали спиртом и водой, сушили на воздухе, затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: C 61.33, H 3.62, N 11.80, Zr 9.47. Вычислено, %: C 61.46, H 3.22, N 11.95, Zr 9.73. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: C 56.55, H 2.90, N 10.24, Hf 17.35. Вычислено, %: C 56.23; H 2.95; N 10.93, Hf 17.41.

Способ 2. 0.65 ммоль дегидрацетовой кислоты растворяли в 5 мл воды при кипячении, добавляли 0.3 ммоль $PcMCl_2$, кипятили 3 ч. Фильтровали, промывали горячей водой, а затем

метанолом. Осадок сушили на воздухе. Затем переносили в колбу и экстрагировали хлористым метилом. Продукт осаждали из полученного раствора гексаном, фильтровали, промывали гексаном, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: C 61.53, H 3.43, N 11.65, Zr 9.56. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: C 56.67, H 3.04, N 10.57, Hf 17.29.

Способ 3. 0.5 ммоль $PcM(C_8H_{17}COO)_2$ растворяли в 3 мл толуола, добавляли 1.1 ммоль дегидрацетовой кислоты, растворенной в 3 мл толуола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч, затем охлаждали. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, промывали спиртом и водой, сушили на воздухе, а затем в вакууме при 60 °С.

$PcZr(dha)_2$. Найдено, %: C 61.23, H 3.48, N 11.73, Zr 9.62. $PcHf(dha)_2$. Найдено, %: C 56.37, H 2.79, N 10.52, Hf 17.29.

Масс-спектры регистрировали с помощью прибора Autoflex II (Bruker Daltonics, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda = 337$ нм) методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. В качестве матрицы использовали раствор дегидрацетовой кислоты в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. Растворы исследуемых веществ в толуоле (концентрация 0.01 мг/мл) смешивали с раствором матрицы в соотношении 1:1. Аликвоту 4 мкл полученных растворов наносили на поверхность стандартной стальной подложки и оставляли до полного высыхания. Затем подложку помещали в рабочую зону при-

бора и снимали масс-спектры в рефлекторном режиме регистрации положительных ионов. Результирующие масс-спектры были получены суммированием 100 одиночных и обработаны с помощью программного обеспечения mMass [17]. ПМР-спектры записывали на спектрометре Varian VXR (рабочая частота 300 МГц), внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в ДМСО и концентрацией комплексов $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з дегідрацетовою кислотою як позаплщинним лігандом, запропоновано три способи їх синтезу. Методами мас-спектрометрії, ПМР-спектроскопії, ЕСП встановлено склад, будову та спектральні властивості отриманих сполук. Встановлено, що до центрального атома фталоціанінових комплексів координуються два ліганда дегідрацетової кислоти в цис-положення.

SUMMARY. Novel phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with dehydroacetic acid as out-of-plane ligand were synthesized, three methods for their synthesis are offered. Composition, structure and spectral properties of the compounds obtained were established by mass spectrometry, ^1H NMR and UV-vis spectroscopy. It was established that the central atom of the phthalocyanine complexes coordinated two dehydroacetic acid ligands in the cis-position.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71. № 11-12. -С. 85—92.
2. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. -2002. -№ 6. -P. 114—121.
3. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2008. -361. -P. 2569—2581.
4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu. et al. // Ibid. -2007. -360. -P. 1493—1501.
5. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2006. -42, № 3. -С. 162—167.
6. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. // J. Chem. Soc. -1964. -995. -P. 5200—5206.
7. Manku G.S., Sapral P.D. // Talanta. -1971. -18, № 10. -P. 1079—1082.
8. Bhat A.N., Jain B.D. // Ibid. -1961. -5, № 34. -P. 271—275.
9. Bhat A.N., Jain B.D. // Ibid. -1960. -4, № 31. -P. 13—16.
10. Bhat A.N., Jain B.D. // J. Less-Common Metals. -1961. -3, № 3. -P. 259—261.
11. Bhat A.N., Jain B.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -23, № 1-2. -P. 136—139.
12. Bhat A.N., Jain B.D. // Proc. Indian Acad. Sci. -1961. -53A. -P. 147—150.
13. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -359. -P. 228—236.
14. Chalaca M.Z., Figueroa-Villar J.D., Ellena J.A. et al. // Ibid. -2002. -328. -P. 45—52.
15. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N. et al. // J. Molec. Struct. THEOCHEM. -2010. -945. -P. 78—84.
16. Томачинская Л.А., Черний В.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 5. -С. 3—5.
17. Strohalm M., Kavan D., Novak P. et al. // Anal. Chem. -2010. -82. -P. 4648—4651.

Поступила 20.11.2014

Е.Э.Марцинко, И.И.Сейфуллина, П.Ю.Демченко, Р.Е.Гладышевский

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОГЕРМАНАТА (IV) НИКЕЛЯ (II)

Методом поэтапного синтеза получен 1-гидроксиэтилидендифосфonatoгерманат (IV) никеля (II), проведен его элементный анализ (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой), ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование (метод поликристалла). Установлено, что новый гетерометаллический комплекс $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (H_4Oedph — 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота) изоструктурен аналогичному комплексу с цинком [1]. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвелда: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M = 2562.18 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 11.4147(4)$, $b = 17.2307(8)$, $c = 23.5696(12) \text{ \AA}$, $\beta = 98.853(4)^\circ$, $V = 4580.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (факторы достоверности $R_f = 0.1045$, $R_F = 0.0389$, $R_p = 0.0786$, $R_{wp} = 0.1155$).

ВВЕДЕНИЕ. 1-Гидроксиэтилидендифосфовую кислоту $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4Oedph) рассматривают как аналог неорганических пирофосфатов — продуктов ряда превращений в живом организме. В отличие от последних H_4Oedph характеризуется наличием в молекуле прочной связи $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ и не подвергается в организме энзиматическому и кислотному гидролизу, что обуславливает ее высокую эффективность при использовании в качестве лекарственных средств. Данный комплекс относится к классу умеренно токсичных веществ и не обладает сенсibiliзирующими и кумулятивными свойствами [2].

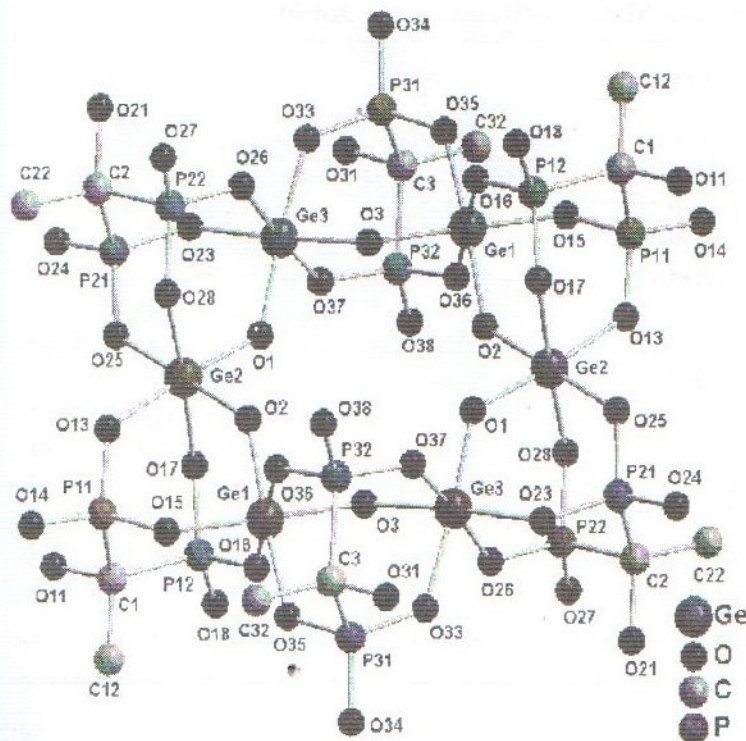
Возможный синергизм действия H_4Oedph и биометаллов в гомо- и гетерометаллических комплексах предопределяет их потенциально высокую физиологическую активность. Это показано на примере целого ряда координационных соединений 1-гидроксиэтилидендифосфонатов германия (IV), которые синтезированы и запатентованы нами в качестве субстанций для фармакологических препаратов [3—9].

Однако одной из проблем препаративной химии выделения гетерометаллических 1-гидроксиэтилидендифосфонатов является их плохая кристаллизация, соответственно для них приведено ограниченное число рентгеноструктурных данных [10]. Обычно их строение определяют методами ИК- и электронной спектроскопии, ЯМР (^{11}B , ^{13}C , ^{31}P) и ЭПР [11]. В случае, когда вырастить монокристалл не удастся, но при этом соединение имеет высокую степень кристалличес-

ности, проводят рентгеноструктурное исследование по методу поликристалла с использованием структурной модели из данных монокристалла родственного соединения. Этот метод в данном случае дает наиболее точные результаты.

Ранее [12] нами был выделен в твердом виде ряд гомо- и гетерометаллических 1-гидроксиэтилидендифосфonatoгерманатов. Выращены монокристаллы и определена структура четырех соединений: $(\text{HNic})_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nic — никотиновая кислота), $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 2\text{H}_2[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [13], $\text{Ba}_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [14] и $\text{Zn}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ [1]. Структурные единицы кристалла 1-гидроксиэтилидендифосфonatoгерманата цинка — центросимметричные гексамерные циклические анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]^{8-}$ (рис. 1), октаэдрические комплексные катионы цинка и кристаллизационные молекулы воды. Каждый атом Ge координирован четырьмя атомами кислорода четырех фосфонатных групп двух мостиковых лигандов, октаэдрическая координация дополняется двумя гидроксоатомами либо оксо- и гидроксоатомом. Структура содержит октаэдрические комплексные катионы цинка с различным лигандным окружением: гексааквакатионы и катионы, в которых две из шести соседних (цис) вершин октаэдра цинка заняты концевыми атомами лигандов двух гексаядерных анионов, а в четырех остальных вершинах расположены атомы кислорода молекул воды [1].

Цель данной работы — синтезировать гетерометаллический комплекс Ge(IV) и Ni(II) с



Межатомные расстояния в структуре комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ *

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ge(1)–O(15)	1.862	Ge(3)–O(23)	1.893	C(2)–O(21)	1.464	C(3)–P(32)	1.839	Ni(2)–O(44)	1.993
Ge(1)–O(35)	1.869	Ge(3)–O(37)	1.909	C(2)–C(22)	1.506	P(31)–O(34)	1.479	Ni(2)–O(45)	2.091
Ge(1)–O(36)	1.877	Ge(3)–O(26)	1.912	C(2)–P(21)	1.839	P(31)–O(33)	1.550	Ni(2)–O(47)	2.107
Ge(1)–O(2)	1.878	Ge(3)–O(3)	1.918	C(2)–P(22)	1.842	P(31)–O(35)	1.551	Ni(2)–O(46)	2.157
Ge(1)–O(3)	1.881	C(1)–O(11)	1.441	P(21)–O(24)	1.494	P(32)–O(38)	1.499	Ni(2)–O(14)	2.279
Ge(1)–O(16)	1.891	C(1)–C(12)	1.459	P(21)–O(25)	1.551	P(32)–O(37)	1.550	Ni(2)–O(34)	2.033
Ge(2)–O(1)	1.782	C(1)–P(12)	1.829	P(21)–O(23)	1.552	P(32)–O(36)	1.553	Ni(3)–O(45)	1.764
Ge(2)–O(13)	1.884	C(1)–P(11)	1.857	P(22)–O(27)	1.501	Ni(1)–O(4)	2.068	Ni(3)–O(46)	2.025
Ge(2)–O(25)	1.889	P(11)–O(14)	1.515	P(22)–O(28)	1.541	Ni(1)–O(7)	2.065	Ni(3)–O(41)	2.057
Ge(2)–O(17)	1.903	P(11)–O(13)	1.548	P(22)–O(26)	1.550	Ni(1)–O(6)	2.071	Ni(3)–O(42)	2.144
Ge(2)–O(2)	1.908	P(11)–O(15)	1.552	C(3)–O(31)	1.437	Ni(1)–O(9)	2.084	Ni(3)–O(43)	2.267
Ge(2)–O(28)	1.914	P(12)–O(18)	1.494	C(3)–C(32)	1.519	Ni(1)–O(8)	2.090	Ni(3)–O(44)	2.422
Ge(3)–O(1)	1.807	P(12)–O(16)	1.553	C(3)–P(31)	1.829	Ni(1)–O(5)	2.135	Ni(3)–O(48)	1.063
Ge(3)–O(33)	1.883	P(12)–O(17)	1.556						

* Существенно сокращенные межатомные расстояния соответствуют атомам с частично заполненными позициями.

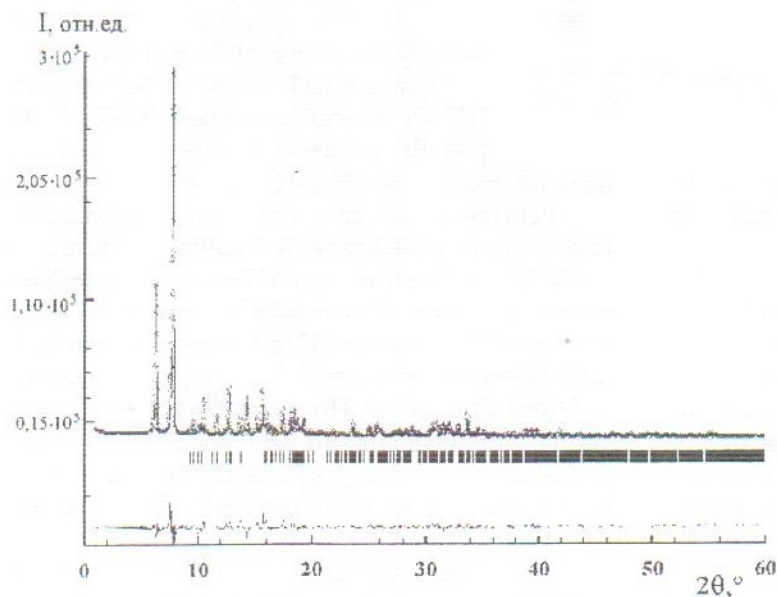


Рис. 2. Экспериментальная (кружки), теоретическая (сплошная линия), разностная (внизу) дифрактограммы, положения брэгговских углов (вертикальные линии) для комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. $R_I=10.45$, $R_F=3.89$, $R_P=7.86$, $R_{WP}=11.66$ %.

атомными факторами рассеивания, сильная преимущественная ориентация зерен фазы) введены некоторые ограничения. Величины *x*, *y* и *z* координат атомов и коэффициенты заполнения кри-

сталлографических позиций полностью соответствовали таковым в структуре комплекса с цинком и были зафиксированы, атомы водорода в модели не учитывались. Параметры смещения атомов уточнялись как общий тепловой параметр колебания атомов в изотропном приближении. Графический результат уточнения кристаллической структуры показан на рис. 2. Межатомные расстояния в структуре комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1.

Для кристаллической структуры $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ получены следующие данные: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M=2562.18$ г·моль^{−1}, моноклинная симметрия, пространственная группа $P2_1/c$ (№ 14), $a=11.4147(4)$, $b=17.2307(8)$, $c=23.5696(12)$ Å, $\beta=98.853(4)^\circ$, $V=4580.5(3)$ Å³, $Z=2$. Факторы достоверности: $R_I=0.1045$, $R_F=0.0389$, $R_P=0.0786$, $R_{wp}=0.1155$. Параметр текстуры (модель Ритвельда–Торая): $-0.356(3)$, направление текстуры $[100]$; общий параметр смещения атомов $B_{ov}=1.87(4)$ Å².

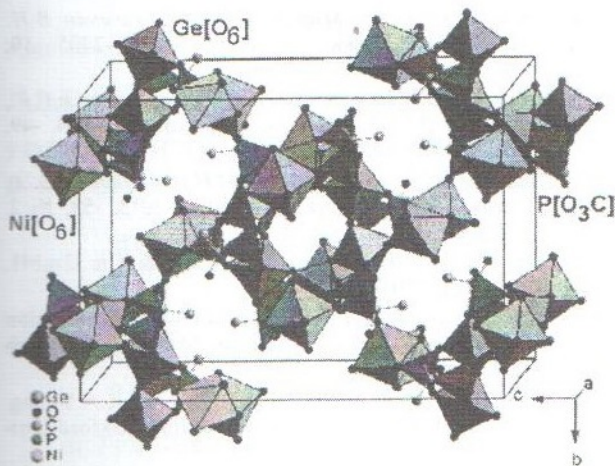


Рис. 3. Каркас кристаллической структуры комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. Представлена укладка октаэдров $\text{Ge}[\text{O}_6]$, $\text{Ni}[\text{O}_6]$ и тетраэдров $\text{P}[\text{O}_3\text{C}]$. Кристаллизационные молекулы воды не показаны.

Поскольку координаты атомов и коэффициенты заполнения позиций в структуре данного комплекса с никелем не уточнялись, полное описание кристаллической структуры соответствует таковому для комплекса с цинком [1]. Однако основную структуру комплекса целесообразно также представить в виде укладки полиэдров (рис. 3), составляющих ее каркас. Октаэдры $\text{Ge}[\text{O}_6]$ соединяются через одну общую вершину атома кислорода и формируют шестичленный цикл из октаэдров. Два тетраэдра $\text{P}[\text{O}_3\text{C}]$, соединенные общей вершиной атома углерода с присоединенными к ней концевыми атомами кислорода и углерода, двумя другими вершинами атомов кислорода присоединяются попарно к двум октаэдрам $\text{Ge}[\text{O}_6]$, усиливая внутреннюю часть каркаса. К четырем из двенадцати тетраэдров $\text{P}[\text{O}_3\text{C}]$, присоединенных к шести октаэдрам $\text{Ge}[\text{O}_6]$, через оставшиеся свободные вершины атомов кислорода присоединяются по два октаэдра $\text{Ni}[\text{O}_6]$, соединенные в свою очередь общей гранью. В структуре каркаса также присутствуют изолированные октаэдры $\text{Ni}[\text{O}_6]$, а кристаллизационные молекулы воды стабилизируют полностью общую структуру комплекса.

В заключение следует отметить увеличение объема элементарной ячейки комплекса с никелем ($V=4580.5(3) \text{ \AA}^3$) в сравнении с объемом ячейки для комплекса с цинком ($V=4546.6(4) \text{ \AA}^3$), что можно объяснить увеличением ионного радиуса никеля для координационного числа 6:

$r(\text{Ni}^{+2})=0.78$, $r(\text{Zn}^{+2})=0.74 \text{ \AA}$. Также нами получены 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманаты марганца и хрома. Результаты первого этапа рентгеноструктурного анализа указали на образование индивидуальных соединений, не изоструктурных упомянутым выше комплексам с цинком и никелем. Структура комплекса с марганцем, вероятно, триклинная, с элементарной ячейкой объемом $>9000 \text{ \AA}^3$. Дифрактограмма образца комплекса с хромом проиндексирована в ромбической сингонии, с параметрами элементарной ячейки $a=20.769(3)$, $b=26.461(3)$, $c=18.144(2) \text{ \AA}$, $V=9971.3(4) \text{ \AA}^3$, однако на данном этапе найти удовлетворительную модель структуры не удалось. Вероятно, что на образование и стабильность такого типа комплексов оказывают влияние в равной степени и электронная конфигурация, и размерный фактор атомов 3d-элементов.

РЕЗЮМЕ. Методом поетапного синтезу одержано 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманат (IV) нікелю (II), проведено його елементний аналіз (атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою), ІЧ-спектроскопічне і рентгеноструктурне дослідження (метод полікристалу). Встановлено, що новий гетерометалічний комплекс $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (H_4Oedph – 1-гідроксіетилідендифосфоновна кислота) є ізоструктурним до аналогічного комплексу з цинком [1]. Кристалічна структура уточнена методом Рітвельда: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M=2562.18 \text{ г·моль}^{-1}$, моноклінна сингонія, просторова група $P2_1/c$, $a=11.4147(4)$, $b=17.2307(8)$, $c=23.5696(12) \text{ \AA}$, $\beta=98.853(4)^\circ$, $V=4580.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ (фактори достовірності $R_f=0.1045$, $R_p=0.0389$, $R_w=0.0786$, $R_{wp}=0.1155$).

SUMMARY. 1-hydroxyethylidenediphosphonato-germanate(IV) of nickel(II) has been obtained by step-by-step synthesis method and characterized by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (elemental analysis), IR absorption spectroscopy and X-ray powder diffraction. It has been established that the new heterometallic complex $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (where H_4Oedph is 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid) is isostructural with the analogous zinc complex [1]. Crystal structure was refined by the Rietveld method: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M=2562.18 \text{ g·mol}^{-1}$, monoclinic symmetry, space group $P2_1/c$, $a=11.4147(4)$, $b=17.2307(8)$, $c=23.5696(12) \text{ \AA}$, $\beta=98.853(4)^\circ$, $V=4580.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ (reliability factors $R_f=0.1045$, $R_p=0.0389$, $R_w=0.0786$, $R_{wp}=0.1155$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 6. -С. 572—575.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
3. Пат. 19965 України, А61К 31/19 (2006.01), А61К 33/12 (2006.01). -Опубл. 15.01.2007; Бюл. № 1.
4. Пат. 20658 України, А61К 31/19 (2007.01), А61К 33/00. -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
5. Пат. 36684 України, А61К31/045 А61К33/00. -Опубл. 10.11.2008; Бюл. № 21.
6. Пат. 45070 Україна, С01G17/00. -Опубл. 26.10.2009; Бюл. № 20.
7. Пат. 51482 Україна, А61К31/185, А61К33/06. -Опубл. 26.07.2010; Бюл. № 14.
8. Пат. 64782 Україна, МПК (2011/01), А61К 31/00. -Опубл. 22.11.2011; Бюл. № 22.
9. Пат. 66392 Україна, А61Р 1/16, А61К 31/30. -Опубл. 26.12.2011; Бюл. № 24.
10. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
11. Костромина Н.А., Крятова О.П., Малетин Ю.А. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 12. -С. 67—75.
12. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2005. -10, № 8. -С. 5—13.
13. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 6. -С. 928—937.
14. Сергиенко В.С., Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. // Кристаллография. -2013. -58, № 2. -С. 218—221.
15. Stoe WinXPOW, version 3.03. -Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2010.
16. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
17. IUCr Monographs of Crystallography / Ed. R.A.Young. -International Union of Crystallography: Oxford University Press, 1993. -№ 5. -P. 298.
18. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. -2001. -26. -P. 12—19.
19. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, Mater. Sci. Forum. -2001. -378—381. -P. 118—123.
20. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Bonn: Crystal Impact, 2011.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Львовский национальный университет
им. Ивана Франко

Поступила 03.10.2014

Л.В.Грицай, А.О.Омельчук, Р.М.Савчук

РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ КАЛЬЦІЮ І ЦИРКОНІЮ В ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗПЛАВАХ ХЛОРИДІВ КАЛЬЦІЮ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Методами термічного та рентгенофазового аналізів досліджено поведінку оксиду кальцію в евтектичних розплавах складу $\text{CaCl}_2\text{—MCl}$ та діоксиду цирконію в політермічних розрізах потрійних систем $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Показано, що рівноважний вміст оксиду кальцію в розплавах системи $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ набагато вищий, ніж в аналогічних розплавах складу $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Na, K}$). Встановлено, що розчинність діоксиду цирконію в досліджених розплавах зростає із збільшенням кислотної сили відповідного розплаву.

ВСТУП. Раніше [1—3] було показано, що перспективним методом отримання тугоплавких металів (титан, хром, молибден, ніобій, тантал, цирконій та інші) є електрохімічне відновлення відповідних їм оксидів у розплавлених хлоридно-оксидних композиціях. У результаті комплексу електрохімічних перетворень оксиди на катоді відновлюються до металу, а пов'язані з ними іони кисню переходять у розплавлений електроліт. Під дією електричного поля вони переносяться до анода і розряджаються на ньому.

Необхідною умовою реалізації даного процесу є наявність розплавленої електролітної композиції, що містить достатню кількість розчиненого оксиду кальцію (магнію) або лужного металу для забезпечення відновлення оксиду тугоплавкого металу та розряду аніонів кисню, які утворюються при цьому. В якості однієї з таких композицій запропоновано [1—3] використовувати розплавлену суміш оксиду і хлориду кальцію.

Система складу CaO—CaCl_2 характеризується присутністю однієї евтектики (6.5 % мол. CaO , $T_{\text{пл}} = 1023 \text{ K}$) та однієї перетектики (18.5 % мол. CaO , $T_{\text{пл}} = 1108 \text{ K}$) [4], що дозволяє проводити електроліз у розплавах з високим (до 20 % мол.) вмістом оксиду кальцію в температурному інтервалі 1043—1273 K. Температуру плавлення бінарного розплаву можна понизити шляхом додавання до його складу хлоридів лужних металів. Так, наприклад, склад (% мол.): $\text{CaCl}_2(48.0)\text{—NaCl}(47.0)\text{—CaO}(5.0)$ відповідає евтектиці і має температуру плавлення 773 K [5].

Аналіз науково-технічної літератури [6—8] показав, що інформація про діаграми стану потрійних систем $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ (M — лужний

метал) та поведінку оксидів тугоплавких металів у даних оксидно-хлоридних розплавах є вкрай обмеженою. На теперішній час досить добре вивчено закономірності розчинення оксиду кальцію в індивідуальних хлоридах лужних металів [6, 7], сумішах складу MCl—CaCl_2 [8]. Показано, що розчинність CaO тим вища, чим більша поляризуюча сила (e/r^2) катіона лужного металу.

З огляду на перспективу застосування запропонованого методу для отримання тугоплавких металів (у тому числі цирконію) та сплавів на їх основі інформація про розчинність оксидів кальцію (магнію) і перехідних металів у розплавлених галогенідно-оксидних композиціях на основі лужних металів і кальцію (магнію) має не тільки науковий, а й практичний інтерес.

У даній роботі приведені результати досліджень розчинності оксидів кальцію та цирконію в евтектичних розплавах хлоридів лужних металів і кальцію.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчинність оксидів кальцію і цирконію вивчали методом термічного фазового аналізу та ізотермічного насичення в платинових тиглях в атмосфері аргону [9]. Для термічного аналізу (ДТА) використовували дериватограф Q1500 з комп'ютерною реєстрацією термограм. В якості еталону застосовували оксид алюмінію, прожарений при температурі 1273 K. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв.

Для досліджень використовували заздалегідь зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. та ч.д. а. Хлорид кальцію зневоднювали за методикою, наведеною в роботі [10]. Хлорид калію переплавляли при 1073 K, хлорид літію попередньо су-

шили в порцеляновій чашці при 623 К, потім переплавляли в корундових тиглях в атмосфері аргону при 973 К. Оксиди кальцію, цирконію сушили при 523 К до постійної маси, потім прожарювали при температурі 1073 К.

Розчинність оксиду кальцію досліджували в попередньо переплавлених евтектичних сумішах наступного складу, % мол.: $\text{CaCl}_2(42.0)\text{—LiCl}(58.0)$ ($T_{\text{пл}} = 753$ К); $\text{CaCl}_2(25.7)\text{—KCl}(74.3)$ ($T_{\text{пл}} = 867$ К) [11]. Розчинність діоксиду цирконію вивчали в розплавах складу $(\text{CaCl}_2\text{—MCl})_{\text{евт}} + \text{CaO}(5.0)$ (M — Li, K).

Рентгенофазовий аналіз насичених оксидів розплавів виконували методом порошків на дифрактометрі ДРОН-ЗУМ з CuK_α -випромінюванням і з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Температуру печі контролювали за допомогою платина-платинородієвої термопари.

Температури ліквідусу досліджених ділянок політермічних розрізів потрібних систем $\{\text{CaCl}_2(42.0)\text{—LiCl}(58.0)\}\text{—CaO}$ і $\{\text{CaCl}_2(25.7)\text{—KCl}(74.3)\}\text{—CaO}$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад і температури кристалізації досліджених ділянок політермічних розрізів

T, К	Вміст CaO		T, К	Вміст CaO	
	% мас.	% мол.		% мас.	% мол.
$\text{CaCl}_2(42.0)\text{—LiCl}(58.0)$			$\text{CaCl}_2(25.7)\text{—KCl}(74.3)$		
768	1.0	2.6	903	0.5	1.6
773	5.0	13.3	933	1.0	3.3
783	11.0	29.4	963	1.5	5.0
			1023	2.0	5.3

Порівняльний аналіз отриманих результатів з діаграмами стану систем [11], які містять оксид і хлорид кальцію, свідчить про те, що рівноважний вміст оксиду кальцію в дослідженій області концентрацій політермічного розрізу потрібної системи $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ значно вищий, ніж у бінарній системі складу CaO—CaCl_2 (6.5 % мол. при температурі 1023 К [4]), потрібний $\text{CaO—CaCl}_2\text{—NaCl}$ (8.2 % мол. при 774 К [5]) і в розплаві $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$, причому при більш низьких температурах. Це дає підставу вважати, що розплави потрібної системи $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ можуть бути використані в описаному ви-

ще процесі прямого відновлення оксидів тугоплавких металів. Взаємодія оксиду кальцію з розплавом $\text{CaCl}_2\text{—LiCl}$, на відміну від $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$, супроводжується утворенням оксихлориду кальцію, що відповідає складу $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Така особливість поведінки літєвих розплавів сприяє утворенню гомогенних систем з високим вмістом кисневих сполук кальцію.

У порівнянні з оксидом кальцію діоксид цирконію значно гірше розчиняється в досліджених розплавах. Таку відмінність поведінки оксидів кальцію та цирконію можна пояснити особливостями природи хімічного зв'язку та взаємодії між іонами як в молекулі розчиненого оксиду, так і в розплав-розчиннику.

З позицій загальної концепції кислот і основ М.Усановича [12] катіони металів M^{n+} , що входять до складу оксиду чи хлориду, є свого роду кислотами по відношенню до аніонів. В якості кількісної оцінки кислотно-основної взаємодії між іонами запропоновано [13] використовувати кислотну силу катіона (Z):

$$Z = p - 7.7\chi + 8,$$

де $p = z/r^2$ — поляризуюча сила катіона (z — заряд, r — радіус катіона); χ — електронегативність.

Даний параметр враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном та аніоном. Негативні значення параметра Z вказують переважно на ковалентний зв'язок між іонами. Нижче наведені кислотні сили досліджених катіонів, що входять як до складу оксидів, так і розплавів-розчинників. Для оцінки кислотної сили катіонів (Z) застосовували іонні радіуси по Р.Шеннону [14] та значення електронегативностей за Л.Полінгом [15]:

Катіон	Zr^{4+}	Ca^{2+}	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}
Z	5.48	2.30	2.18	1.80	2.22
Розплав-розчинник	$\text{Li}^{+} + \text{Ca}^{2+}$		$\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+}$		$\text{K}^{+} + \text{Ca}^{2+}$
Z	2.24		2.04		2.40

Оскільки розплав-розчинник складався з декількох сполук, їх кислотну силу оцінювали за правилом адитивності:

$$Z_{\text{сф}} = \sum_{i=1}^n n_i Z_i,$$

де n_i — мольна частка катіона в суміші; Z_i — кислотна сила катіона.

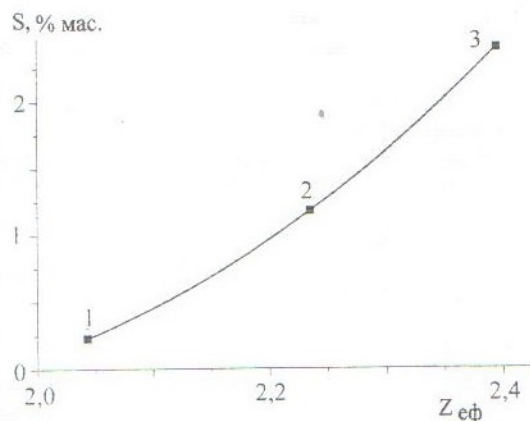


Рис. 1. Залежність розчинності діоксиду цирконію при 1000 К від кислотної сили розплаву-розчинника: 1 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 2 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 3 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0 \text{ \% мол.})$.

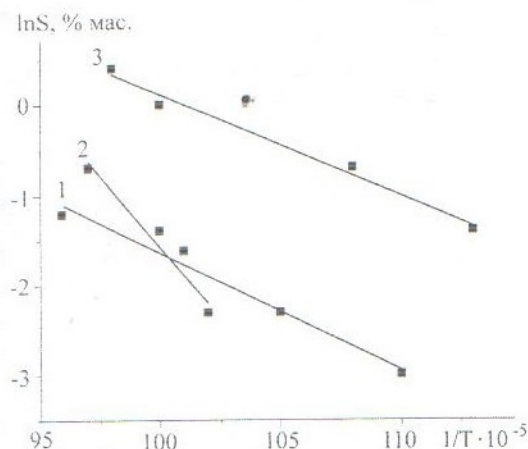


Рис. 2. Політерми розчинності ZrO_2 у розплавах різного складу: 1 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 2 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 3 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0 \text{ \% мол.})$.

З наведених даних випливає, що найбільшу кислотну силу має Zr^{4+} , він більш міцно зв'язаний з іоном кисню. Можна припустити, що розчинність у розплавах діоксиду цирконію буде тим вища, чим більше значення кислотної сили катіонів, які здатні конкурувати за право взаємодії з аніонами кисню.

Аналіз отриманих результатів показав (рис. 1), що при досить високих температурах розчинність ZrO_2 (моноклінної модифікації) тим вища, чим більша кислотна сила розплаву-розчинника. Хлориди або оксихлориди цирконію в

Т а б л и ц я 2

Значення коефіцієнтів * температурних залежностей розчинності ZrO_2 в оксидно-хлоридних розплавах різного катіонного складу

Розплав-розчинник, % мол.	a	b
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	11.30	-11189.44
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	11.50	-13134.90
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	29.90	-31463.16

* Коефіцієнти рівняння $\ln S = a - b/T$.

зразках розплавів-розчинників після насичення діоксидом цирконію не виявлені. Це дозволяє припустити, що діоксид цирконію розчиняється за фізичним механізмом, шляхом впровадження молекул ZrO_2 у вільний об'єм розплаву-розчинника [16]. Залежність розчинності діоксиду цирконію від температури в розплавах-розчинниках різного складу задовільно апроксимується лінійним рівнянням $\ln S = a - b/T$ (рис. 2). Значення коефіцієнтів a і b приведені в табл. 2.

Отримані залежності можуть бути використані для контролю за вмістом діоксиду цирконію в розплавленому електроліті при електролітичному вилученні цирконію.

ВИСНОВКИ. Рівноважний вміст оксиду кальцію в розплавах потрійної системи $\text{CaO--CaCl}_2\text{--LiCl}$ набагато вищий, ніж у розплавах аналогічних систем з хлоридами натрію або калію, що дозволяє їх рекомендувати для використання в процесі прямого електролітичного відновлення діоксиду цирконію.

Діоксид цирконію в розплавах потрійних систем $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) розчиняється переважно за фізичним механізмом, причому його розчинність зростає зі збільшенням кислотної сили розплаву-розчинника.

РЕЗЮМЕ. Методами термического и рентгенофазового анализів досліджено поведінку оксиду кальція в евтектичних розплавах складу $\text{CaCl}_2\text{--MCl}$ і діоксиду цирконія в політермічних розплавах трійних систем $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K}$). Показано, що рівноважне содержание оксиду кальція в розплавах системи $\text{CaO--CaCl}_2\text{--LiCl}$ набагато вище, ніж в аналогічних розплавах складу $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Na, K}$). Установлено, що розчинність

диоксида циркония в исследованных расплавах возрастает с увеличением кислотной силы соответствующего расплава.

SUMMARY. The behaviour of calcium oxide in eutectics of $\text{CaCl}_2\text{—MCl}$ and zirconium dioxide in polythermal sections of the ternary systems $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) has been investigated using methods of thermal and X-Ray analysis. It has been shown that equilibrium content of calcium oxide in the melt $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ is much higher than similar melt composition $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Na, K}$). It has been established that the solubility of zirconium dioxide in the test melts rises with increasing acidity of the appropriate melt.

ЛІТЕРАТУРА

1. UK Pat. WO 9964638, PCT/GB 99/01781. -Publ. 05.06.1998.
2. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. // Nature. -2000. -**407**. -P.361—364.
3. Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J. // Key Eng. Materials. -2010. -**436**. -P. 13—25.
4. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. // J. Chem.

Eng. Data. -1969. -**14**, № 2. -P. 250—252.

5. Freidina E.B., Fray D.J. // Thermochim. Acta. -2000. -**354**. -P. 59—62.
6. Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. // Расплавы. -1998. -№ 5. -С. 82—87.
7. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ермаков Д.С., Магурина М.В. // Там же. -1999. -№ 3. -С. 56—61.
8. Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. // Там же. -2000. -№ 2. -С. 35—40.
9. Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А. // Журн. неорган. химии. -2012. -**57**, № 1. -С. 123—127.
10. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. -М.: Металлургия, 1967.
11. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом. Справочник. -М.: Металлургия, 1977.
12. Усанович М. // Журн. неорган. химии. -1939. -**9**, № 2. -С. 180—192.
13. Zhang Y. // Inorg. Chem. -1982. -**21**. -P. 3889.
14. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**32**. -P. 751.
15. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог—МГУ, 2000.
16. Укше Е.А. // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. -Л.: Химия, 1968. -С. 29.

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

Надійшла 03.10.2014

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Чумак

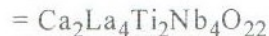
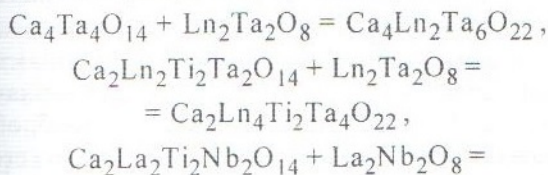
УТВОРЕННЯ СПОЛУК $A_6B_6O_{22}$ З ГЕТЕРОБЛОЧНОЮ ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ ($A = Ca, Ln, B = Ti, Nb, Ta$)

Досліджено фазові співвідношення у системах $Ca_2Ta_2O_7-LnTaO_4$, $CaLnTiTaO_7-LnTaO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $CaLaTiNbO_7-LaNbO_4$. Встановлено утворення з систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів нової сполуки $Ca_2La_4Ti_2Ta_4O_{22}$ з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою, до складу якої входять чотиришаровий блок $Ca_2La_2Ti_2Ta_2O_{14}$ та двошаровий $La_2Ta_2O_8$. Показано, що можливість кристалохімічної стабілізації метастабільних перовськітоподібних блоків модифікацій високого тиску в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ сполук $A_6B_6O_{22}$ визначається відносною різницею рентгенографічних густин поліморфних модифікацій.

ВСТУП. Гетероблочна шарувата перовськітоподібна структура (ШПС) сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd; B = Ti, Nb, Ta, Ga, Fe, Cr, Al$) утворена однотипними перовськітоподібними блоками двовимірних шарів, які складаються з n взаємозв'язаних вершинами октаедрів BO_6 і "зшитих" між собою за допомогою зв'язків $-O-A-O-$ [1, 2]. Результати досліджень фазових співвідношень у системі $La_4Ti_4O_{14}$ ($A_nB_nO_{3n+2}, n=4$)— $La_2Ta_2O_8$ ($A_nB_nO_{3n+2}, n=2$) показали існування нового гомологічного ряду шаруватих сполук типу $La_{4+2q}Ti_4Ta_{2q}O_{14+8q}$ з гетероблочною ШПС. Вона побудована із складних гетероблоків $\{p(4)q(2)\}$, в яких впорядковано чергуються один ($p=1$) чотиришаровий (4) і декілька ($q=1-5$) двошарових (2) перовськітоподібних блоків октаедрів BO_6 [3, 4].

Мета даної роботи — встановлення можливості утворення і умов одержання нових самісних сполук загального складу $A_6B_6O_{22}$ з найпростішою гетероблочною ШПС, гетероблоки якої складаються з одного чотиришарового та одного двошарового блоку октаедрів BO_6 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нові очікувані сполуки типу $A_6B_6O_{22}$ із гетероблочною ШПС належать до систем $Ca_2Ta_2O_7-LnTaO_4$, $CaLnTiTaO_7-LnTaO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $CaLaTiNbO_7-LaNbO_4$. Можливість їх утворення за схемами



обумовлена як належністю стабільних модифікацій вихідних компонентів до сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($Ca_2La_2Ti_2Nb_2O_{14}$ ($n=4$) [5], $Ln_2Ta_2O_8$ ($Ln = La, Pr$) ($n=2$) [1, 2]), так і існуванням низькотемпературної модифікації $Ca_4Ta_4O_{14}$ ($n=4$) [6] і модифікацій високого тиску (МВТ) $Ca_2La_2Ti_2Ta_2O_{14}$ ($n=4$) та $La_2Nb_2O_8$ і $Nd_2Ta_2O_8$ ($n=2$) [7–9] із ШПС.

Полікристалічні зразки досліджуваних оксидних сполук синтезували шляхом термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК). Як вихідні речовини використовували нітрати Ca , РЗЕ та $TiCl_4$ марки х.ч., $TaCl_5$ і $NbCl_5$ ос.ч., а сумісне осадження проводили у водному розчині аміаку та карбонату амонію з $pH \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання).

Основними складовими продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношенням $Ca : Ln : Ta = 4:2:6$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) є фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($n=4$) із ШПС та фаза зі структурою пірохлору (ПХ). За однакових умов термообробки кількісний вміст фази зі структурою типу ПХ зростає зі зменшенням R_{Ln} і, відповідно, при цьому зменшується вміст фази типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із ШПС. Обидві фази являють собою, очевидно, тверді розчини на основі поліморфних модифікацій танталу кальцію ($Ca_4Ta_4O_{14}$ із ШПС та $Ca_2Ta_2O_7$ зі структурою ПХ). Утворення сполук $A_6B_6O_{22}$ з гетероблочною ШПС за схемами $Ca_4Ta_4O_{14} + Ln_2Ta_2O_8$ ($Ln = La, Pr, Nd$) та $Ca_4Ta_4O_{14} + 2Sm-TaO_4$ не зафіксовано.

При прожарюванні шихти СОГК із співвід-

Таблиця 1

Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2:4:2:4$

Умови термообробки	Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток фаз, нм
1170 К, 5 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза + фаза типу ПХ + фази
1370 К, 2 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза + фаза типу ПХ + фази
1470 К, 2 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($a=0.3912(3)$, $b=2.0487(17)$, $c=0.5574(3)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0435(4)$) + фази
1570 К, 2 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($a=0.3904(3)$, $b=2.0398(17)$, $c=0.5574(3)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0418(5)$) + фази
1670 К, 2 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($a=0.3910(1)$, $b=2.0408(7)$, $c=0.5574(2)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0433(1)$) + сліди фаз
Відпалений (1670 К, 2 год) загартований розплав	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($\sim 60\text{—}70\%$) ($a=0.3907(1)$, $b=2.0425(6)$, $c=0.5573(2)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0403(4)$)
Оптимальні умови	Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток фаз
1170 К, 5 год, 1670 К, 2 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($>90\%$) ($a=0.3909(1)$, $b=2.0423(6)$, $c=0.5569(1)$) + сліди фази типу ПХ ($a=1.039(1)$)
1170 К, 5 год, 1670 К, 7 год	Гетероблочна $\{(4)(2)\}$ фаза ($\sim 60\text{—}70\%$) ($a=0.3904(2)$, $b=2.0395(9)$, $c=0.5565(5)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0385(7)$)

ношенням $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2:4:2:4$ (схема $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$) основною складовою одержуваних продуктів є фаза з набором міжплощинних відстаней та співвідношеннями інтенсивностей рефлексів аналогічними таким для сполук $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) із гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС (табл. 1). Максимальний кількісний вміст цієї фази при послідовному режимі термообробки досягає $\sim 60\text{—}70\%$ у двофазних зразках відпаленого загартованого розплаву. Методом варіювання режимів термообробки вдалося підібрати оптимальний режим термообробки шихти СОГК (1170 К, 5 год; 1670 К, 2 год), при якому вміст фази з гетероблочною ШПС у двофазних (фаза з гетероблочною ШПС + фаза зі структурою типу ПХ) зразках перевищував 90 %. Результати індексування відбиттів фази з гетероблочною ШПС наведені в табл. 2. Слід відзначити, що при більшому (7 год) часі термообробки при 1670 К цього зразка відбувається зниження ($\sim$ на $1/3$) вмісту фази з гетероблочною ШПС, але без зміни значень періодів кристалічних ґраток складових двофазного зразка (табл. 1).

Характер фазових перетворень при термообробці шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} :$

$\text{La} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2:4:2:4$, зокрема утворення і співіснування фаз із гетероблочною ШПС та зі структурою типу ПХ, обумовлений, очевидно, особливостями чотиришарових складових гетероблочного $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$.

Синтезований за умов звичайного тиску зразок валового складу CaLaTiTaO_7 диморфний (CaLaTiTaO_7 зі структурою типу ПХ + невелика кількість модифікації $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n=4$) із ШПС. [5]. Однак обробка цього диморфного зразка при $7 \cdot 10^9$ Па, 1870 К з його наступним загартуванням дозволяє одержати однофазну метастабільну МВТ $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n=4$) із ШПС [7]. Очевидно, за певних умов (зокрема, при режимі термообробки шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2:4:2:4$ (1170 К, 5 год + 1670 К, 2 год) має місце майже кількісно повна стабілізація чотиришарових блоків $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ двошаровими блоками сполуки $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ шляхом утворення гетероблоків типу $\{(4)(2)\}$. Однак внаслідок метастабільного характеру чотиришарових блоків термостійкість такої гетероблочної ШПС залишається незначною і навіть лише збільшення часу термообробки зразків приводить до часткової руйнації гетероблоків із перетворенням гетероблочної ШПС

Т а б л и ц я 2

Результати індексування дифрактограми зразка $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, одержаного термообробкою шихти СОГК (1170 К, 5 год; 1670 К, 2 год)

I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	hkl	$d_{\text{розра}}, \text{нм}$	I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	hkl	$d_{\text{розра}}, \text{нм}$
12	0.431	031	0.431	6	0.18547	0.11.0	0.18566
8	0.408	050	0.408	6	0.18547	003	0.18563
25	0.384	110	0.384	6	0.18547	191	0.18509
6	0.376	041	0.376	9	0.18085	1.10.0	0.18101
9	0.364	120	0.365	31	0.17903	172	0.17906
40	0.340	060	0.340	19	0.17607	250	0.17631
51	0.329	051	0.329	19	0.17607	0.11.1	0.17613
83	0.316	111	0.316	19	0.17607	092	0.17591
15	0.310	140	0.310	3	0.17205	1.10.1	0.17215
83	0.305	121	0.305	15	0.16939	260	0.16949
12	0.2998	Пірохлор		15	0.16808	251	0.16808
62	0.2898	061	0.2904	12	0.16726	113	0.16712
62	0.2898	131	0.2896	9	0.16529	123	0.16547
9	0.2823	150	0.2824	9	0.16287	063	0.16297
65	0.2780	002	0.2784	9	0.16287	133	0.16282
100	0.2711	141	0.2711	9	0.16287	0.12.1	0.16276
6	0.2564	160	0.2567	19	0.16221	270	0.16238
17	0.2338	170	0.2338	19	0.16221	261	0.16215
17	0.2338	161	0.2331	28	0.15999	202	0.15997
6	0.2299	052	0.2301	28	0.15954	212	0.15949
25	0.2154	171	0.2156	28	0.15954	143	0.15931
25	0.2154	062	0.2155	9	0.15189	1.10.2	0.15176
25	0.2154	132	0.2152	9	0.15022	1.12.1	0.15026
19	0.2071	142	0.2073	9	0.15022	083	0.15014
6	0.19811	152	0.19828	9	0.14481	262	0.14478
46	0.19529	200	0.19545	6	0.13921	004	0.13922
17	0.18824	082	0.18817	9	0.13567	282	0.13556
17	0.18824	230	0.18786	12	0.13091	114	0.13088
				12	0.13091	2.11.1	0.13084

у структуру типу ПХ. Зіставлення експериментального (2.0423(6) нм) і очікуваного (2.039 нм) значень параметра b елементарної ромбічної комірки $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, розрахованого з використанням періодів кристалічних ґраток модифікації високого тиску $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ та $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$, показало їх хороший збіг. Це, а також практична незалежність періодів кристалічних ґраток фаз із гетероблочною ШПС і зі структу-

рою типу ПХ від їх кількісного вмісту у двофазних зразках (табл. 1) дає підстави для ідентифікації даної фази з гетероблочною ШПС як індивідуальної гетероблочної сполуки складу $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$.

Термообробка (1670 К) шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Ca}:\text{Ln}:\text{Ti}:\text{Ta}=2:4:2:4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) приводить до утворення двофазних зразків (фаза зі структурою ПХ (на основі CaLnTiTaO_7) + фаза на основі моноклінної модифікації PrTaO_4 або фази зі структурою фергюсоніту на основі M-LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)).

Відсутність сполук $\text{Ca}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) з гетероблочною ШПС обумовлена, очевидно, суттєвою відмінністю будови структур як CaLnTiTaO_7 (пірохлорний тип структури при $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ [5]), так і стабільних модифікацій LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (структура типу М-фергюсоніту [9]) від будови ШПС.

Фазовий аналіз термообробленої при 1670 К Nb-вмісної шихти СОГК із співвідношенням елементів, яке відповідає можливій гетероблочній сполуці $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ показав, що в цьому випадку одержуємо двофазний продукт, який складається з фази з структурою типу М-фергюсоніту на основі LaNbO_4 та з відповідної чотиришарової фази типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (на основі $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14}$).

Одержані дані свідчать про принципову можливість стабілізації перовськітоподібних блоків метастабільних MBT у складі складного гетероблоку $\{(4)(2)\}$ сполук із гетероблочною ШПС. Проведений нами аналіз показав, що повнота такої стабілізації залежить від величини відносної різниці рентгенографічних густин MBT та стабільної модифікації речовини ($\Delta d/d = (d_{\text{MBT}} - d_{\text{стаб. модиф.}})/d_{\text{стаб. модиф.}}$).

Зокрема, величина $\Delta d/d$ при перетворенні типу ПХ $\rightarrow$ ШПС для CaLaTiTaO_7 дорівнює 0.2 % [7], а при перетворенні типу М-фергюсоніт $\rightarrow$ ШПС $\Delta d/d$ для NdTaO_4 складає 1.1 і 2.4 % для LaNbO_4 [8, 10]. Відповідно, кількісний вміст гетероблочної сполуки в одержуваних в умовах звичайного тиску зразках найбільший для Ca_2 -

$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ (>90 %), дещо менший для $\text{Nd}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$ (~70–80 %) [4], а утворення $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ з гетероблочною ШПС не відбувається.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у результаті досліджень фазових співвідношень у системах $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) та $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$ встановлена можливість утворення з аморфних систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів і визначені умови існування нової гетероблочної шаруватої сполуки $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, у структурі якої впорядковано чергуються чотиришаровий блок $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ і двошаровий блок $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показано, що в умовах звичайного тиску можливе утворення та існування в складі гетероблоків типу $\{(4)(2)\}$ метастабільних перовськітоподібних блоків МВТ $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ шляхом їх стабілізації іншими, термодинамічно стабільними перовськітоподібними блоками сполук цього сімейства.

РЕЗЮМЕ. Исследованы фазовые соотношения в системах $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) и $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$. Установлено образование из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов нового соединения $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой, в состав гетероблока которой входят четырехслойный блок $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ и двухслойный блок $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показано, что возможность кристаллохимической стабилизации метастабильных перовскитоподобных блоков модификаций высокого давления в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ определяется относительной разностью рентгенографических плотностей полиморфных модификаций.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Phase ratios in systems $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) and $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$ are investigated. Formation from the systems of co-precipitated hydroxycarbonates new compound $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ with heteroblock layered perovskite-like structure, which heteroblocks includes four-layer block $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ and two-layer block $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ is established. It is shown that the possibility of crystallochemical stabilization of metastable perovskite-like blocks of high pressure modifications in heteroblocks $\{(4)(2)\}$ of compounds $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ is determined by relative difference of roentgenographic density of polymorphous modifications.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // *Progress in Solid State Chem.* -2001. -29, № 1. -P. 1–70.
2. Isupov V.A. // *Ferroelectrics.* -1999. -220. -P. 79–103.
3. Titov Y.A., Sych A.M., Markiv V.Ya et al. // *J. Alloys and Compounds.* -2001. -316, № 1–2. -P. 309–315.
4. Titov Y.A., Sych A.M., Kapshuk A.A., Yashuk V.P. // *Inorg. Materials.* -2001. -37, № 3. -P. 294–297.
5. Сич А.М., Титов Ю.А., Неділько С.А. // *Журн. неорган. химии.* -1980. -25, № 8. -С. 2056–2061.
6. Титов Ю.А., Сич А.М., Мельник В.М., Бондаренко Т.Н. // *Там же.* -1985. -30, № 9. -С. 2433–2435.
7. Титов Ю.А., Сич А.М., Мельник В.М., Бондаренко Т.Н. // *Там же.* -1987. -32, № 1. -С. 3–6.
8. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *High-pressure research.* -2001. -21. -P. 175–181.
9. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *J. Alloys and Compounds.* -2000. -311, № 2. -P. 252–255.
10. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *Inorg. Materials.* -2000. -36, № 6. -P. 625–628.

Надійшла 26.09.2014

Г.Г.Репіч, С.І.Орисик, В.І.Пехньо

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА КОМПЛЕКСУ Ag(I) З САЛІЦИЛІДЕНГІДРАЗОНОМ ФЕНІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Вперше синтезовано та виділено в кристалічному стані комплекс Ag(I) з O,N,O-координацією саліциліденгідрозону фенілоцтової кислоти. Дослідження його структури методом рентгеноструктурного аналізу показало, що іон аргентуму формує сильно викривлений октаедричний координаційний поліедр. Встановлено, що навіть у нейтральному середовищі молекули ліганду координуються в молекулярній формі без депротонування OH-групи фенокиського ядра, що приводить до утворення комплексу катіонного типу. Виявлено, що при розчиненні в ДМСО комплекс зазнає руйнації внаслідок перекоординації центрального іона молекулами розчинника.

ВСТУП. Хімія гідразонів розпочала інтенсивно розвиватись всередині минулого століття. Результати перших досліджень узагальнені в книзі Ю.П.Китаєва і Б.І.Бузикіна "Гідразони" [1]. За останні роки інтерес до гідразонів та комплексних сполук на їх основі знову зріс [2–8], що зумовлено широким спектром їх біологічної активності: протитуберкульозної, протибактеріальної, протигрибкової, протипухлинної, противірусної та ін. [7–10]. Деякі з них використовуються в медпрактиці (фтивазид, салюзид) та сільському господарстві [4]. Крім того, координаційні сполуки гідразонів проявляють каталітичні [11], люмінесцентні [12] та магнітні [13] властивості.

Ацилгідразони саліцилового альдегіду (саліциліденгідразони) добре відомі як лігандні системи, що наділені здатністю до тридентатно хелатного O,N,O-способу координації з широким рядом іонів перехідних металів та можуть утворювати біс- [14, 15] чи тріслігандні (для лантанідів) [16, 17] координаційні сполуки. У співвідношенні M:L=1:1 вони формують комплекси, в яких вільні координаційні положення центрального атома займають аніонні [11, 14, 18] чи нейтральні [12, 19] молекули іншого гетероліганду або розчинника [11, 18]. Особливістю даних лігандних систем є їх здатність до амідо-імідольної таутомерії, внаслідок чого вони можуть приймати участь в координації як у формі моно- (а) чи діаніона (б), так і в молекулярній формі (в) без депротонування [20] (схема 1).

Пошук у Кембриджській структурній базі даних [21] за 2015 рік виявив 867 структур координаційних сполук перехідних металів з O,N,O-

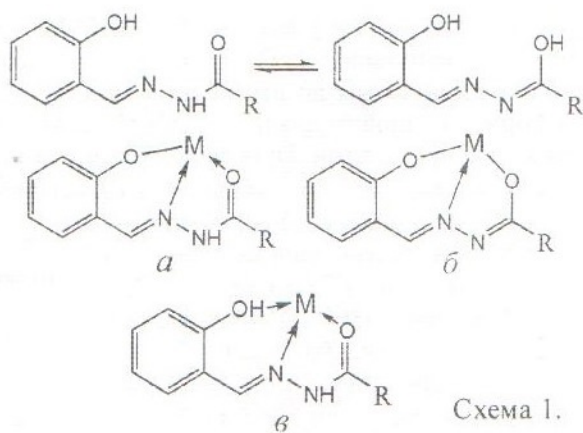
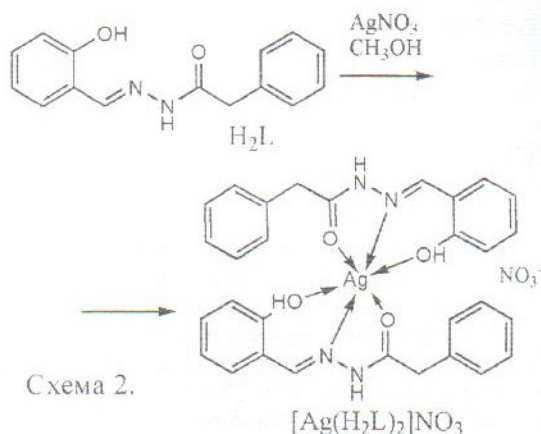


Схема 1.

координуваними ацилгідразонами саліцилового альдегіду і, разом з тим, не виявлено жодного рентгеноструктурно охарактеризованого комплексу Ag(I) з O,N,O-координацією даного класу лігандів.

У даній роботі вперше приведено синтез комплексу аргентуму з O,N,O-координацією саліциліденгідрозону фенілоцтової кислоти (СГФОК) та його кристалічну будову, встановлену методом рентгеноструктурного аналізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез комплексу $[Ag(H_2L)_2]NO_3$ проводили за схемою 2. Він кристалізується в хіральній просторовій групі C2. Асиметрична комірка містить дві незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою (рисунок, а). Обидві молекули є центросиметричними, де атоми Ag(1А) та Ag(1В) розміщені в центрах інверсії. Координаційний поліедр атомів Ag(1А) та Ag(2В) має форму сильно деформованого октаедра з величч-



ною прилеглих кутів у діапазоні 67.7–168.1° та 68.2–162.2° відповідно (табл. 1). Молекули гідрозону координуються до атома Ag в молекулярній формі за типовим для нього O,N,O-хелатним способом через атоми O(1) недепротонованої OH-групи фенокисьного ядра, N(1) азометинової та O(2) карбонільної груп, утворюючи п'яти- та шестичленні металоцикли. Довжини зв'язків N(2A)–C(8A) 1.342(5) Å, N(2B)–C(8B) 1.330(5) Å, O(2A)–C(8A) 1.232(5) Å, O(2B)–C(8B) 1.251(5) Å вказують на амідну таутомерну форму координованих молекул ліганду.

П'ятичленні металоцикли є плоскими з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації 0.0443 Å для {Ag(1A)–O(2A)–C(8A)–N(2A)–N(1A)} та 0.0255 Å для {Ag(1B)–O(2B)–C(8B)–N(2B)–N(1B)}, тоді як шестичленні є значно деформованими, їх середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації складає 0.1091 Å для {Ag(1A)–N(1A)–C(7A)–C(6A)–C(1A)–O(1A)} та 0.1982 Å для {Ag(1B)–N(1B)–C(7B)–C(6B)–C(1B)–O(1B)}. Двогранний кут між площинами 5- і 6-членних металоциклів становить 8.6 та 12.0° для молекул А і В відповідно. Саліциліденгідразонний фрагмент ліганду в молекулі комплексу А є майже плоским. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для {O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–N(1)–N(2)–C(8)–C(9)–O(2)} молекули А не перевищує 0.0502 Å, тоді як друга молекула ліганду сильно деформова-

на. Середнє відхилення для аналогічного структурного фрагменту молекули В дорівнює 0.1438 Å. Бензильні фрагменти лігандів повернуті відносно площин основної частини молекули, торсійний кут N(2)–C(8)–C(9)–C(10) становить 111.46 та 150.28° для молекул А і В відповідно. Така сильна деформація координаційного поліедру комплексу та утворених металоциклів може бути пов'язана зі значно більшими довжинами координаційних зв'язків за участю атома Ag у порівнянні з аналогічними в комплексах Cu(II) [19], що утворюють координаційні поліедри більш правильної форми.

Два нітрат-іони займають зовнішньосферне положення, найкоротша відстань яких до центрального атома становить 5.540 Å. У кристалічній структурі молекули утворюють стопки вздовж кристалографічної осі [010], сполучені міжмолекулярними водневими зв'язками O(1A)–H(1A)...O(2A), O(1B)–H(1B)...O(2B), які поєднують

Таблиця 1

Довжини зв'язків та кути в структурі комплексу $[Ag(H_2L)_2]NO_3$

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1A)–O(1A)	2.478(3)	O(2B)–Ag(1B)–O(1B)	135.01(9)
Ag(1A)–O(2A)	2.420(3)	N(1B)–Ag(1B)–O(1B)	70.94(11)
Ag(1A)–N(1A)	2.470(3)	O(2B)–Ag(1B)–N(1B)	68.20(11)
Ag(1B)–O(1B)	2.524(3)	O(1B)–Ag(1B)–O(1B)#1	79.03(13)
Ag(1B)–O(2B)	2.490(3)	O(2B)–Ag(1B)–O(2B)#1	94.88(14)
Ag(1B)–N(1B)	2.385(3)	N(1B)–Ag(1B)–O(2B)#1	99.31(10)
O(2A)–C(8A)	1.232(5)	N(1B)–Ag(1B)–N(1B)#1	162.17(17)
O(2B)–C(8B)	1.251(5)	N(1B)–Ag(1B)–O(1B)#1	124.44(10)
N(2A)–C(8A)	1.342(5)	O(2B)–Ag(1B)–O(1B)#1	109.66(10)
N(2B)–C(8B)	1.330(5)	O(2A)–Ag(1A)–O(1A)	135.02(9)
N(1A)–C(7A)	1.287(5)	N(1A)–Ag(1A)–O(1A)	69.65(12)
N(1B)–C(7B)	1.280(5)	O(2A)–Ag(1A)–N(1A)	67.56(11)
N(1A)–N(2A)	1.397(5)	O(1A)–Ag(1A)–O(1A)#2	77.32(13)
N(1B)–N(2B)	1.396(4)	O(2A)–Ag(1A)–O(2A)#2	89.24(14)
O(1A)–C(1A)	1.366(5)	N(1A)–Ag(1A)–O(2A)#2	103.55(11)
O(1B)–C(1B)	1.365(5)	N(1A)–Ag(1A)–N(1A)#2	168.1(2)
		N(1A)–Ag(1A)–O(1A)#2	120.64(11)
		O(2A)–Ag(1A)–O(1A)#2	113.85(10)

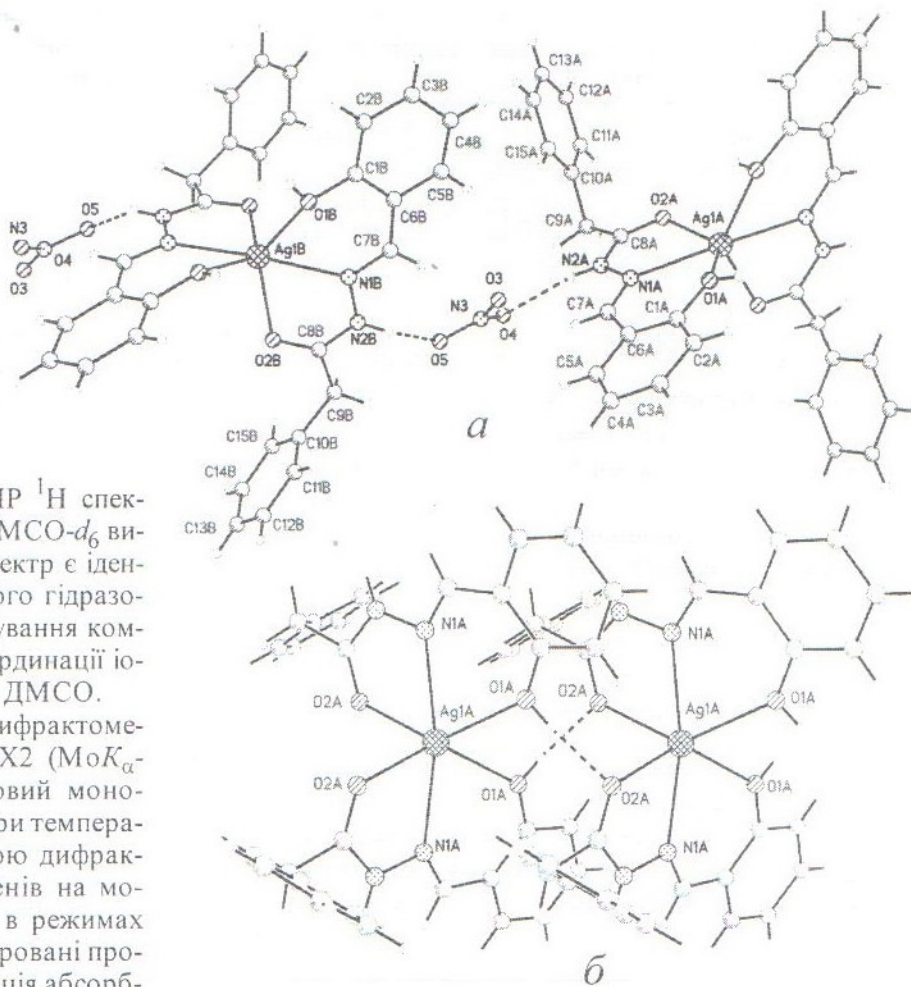
Примітка. #1 — (–x+1, y, –z+2); #2 — (–x+1, y, –z+1).

ють координовані ОН-групи феноксильних фрагментів та оксигени карбонільної групи сусідніх молекул комплексу (табл. 2, рисунок, б). Стопки сполучені за допомогою N—H...O водневих зв'язків між гідразидними нітрогенами та зовнішньо-сферними нітрат-іонами, а також великої кількості слабких CН...л взаємодій ароматичних фрагментів молекул ліганду.

При дослідженні ЯМР ^1H спектру даного комплексу в ДМСО- d_6 виявлено, що отриманий спектр є ідентичним до спектру вільного гідразону. Це свідчить про руйнування комплексу внаслідок перекоординації іона аргентуму молекулами ДМСО.

РСА виконаний на дифрактометрі Bruker SMART APEX2 (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, $\gamma = 0.71073 \text{ \AA}$) при температурі -173°C , за методикою дифракції рентгенівських променів на монокристалі. Дані зібрані в режимах ω - і ϕ -сканування та інтегровані програмою SAINT [22]. Корекція абсорбції проведена з мультискануванням в програмі SADABS [23]. Структури розшифровані прямим методом і уточнені повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводневих атомів, з використанням пакета програм SHELXTL [24]. Положення водневих атомів були визначені з різницевого синтезу Фурає і уточнені за допомогою моделі вершника з $U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{eqv}}$, $n = 1.5$ для ОН-протонів та $n = 1.2$ для всіх інших водневих атомів. Процедура перевірки структури виконана з використанням багатоцільової кристаліграфічної програми PLATON [25]. Дані експерименту та основні параметри кристалічної ґратки комплексу наведено в табл. 3.

$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$. Подрібнену наважку AgNO_3 (0.0425 г, 0.00025 моль) розчинили в 10 мл CH_3OH .



Кристалічна структура комплексу $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$.

Таблиця 2
Водневі зв'язки в структурі комплексу $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$

D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(2A)—H(2NA)...O(4)	0.86	1.98	2.836(5)	171.9
N(2B)—H(2NB)...O(5)	0.86	2.08	2.812(5)	142.2
O(1A)—H(1A)...O(2A)#3	0.82	1.83	2.637(4)	167.6
O(1B)—H(1B)...O(2B)#4	0.82	1.87	2.683(4)	169.5

Примітка. #3 — $-x+1, y+1, -z+1$; #4 — $-x+1, y+1, -z+2$.

До отриманого розчину при перемішуванні додали 10 мл метанольного розчину СГФОК (0.127 г, 0.0005 моль). Утворений безбарвний розчин залишили на кристалізацію в темному місці шля-

Таблиця 3

Кристаліграфічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$

Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{AgN}_5\text{O}_7$
Молекулярна маса	678.44
Кристаліграфічна система, просторова група	Моноклінна, $C2$
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 23.0446(11)$, $b = 5.5249(3)$, $c = 23.7492(11)$, $\beta = 112.355(3)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	2796.5(2)
Z , розрахована густина, мг/мм ³	4, 1.611
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.779
$F(000)$	1384
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.61×0.07×0.06
Діапазон θ для колекції даних, °	1.78–26.40
Обмеження індексів	$-28 \leq h \leq 28$, $-6 \leq k \leq 6$, $-28 \leq l \leq 29$
Накопичені відбиття / унікальні	22025 / 5605
Завершеність до $\theta_{\text{макс}}$, %	0.997
Максимальне / мінімальне пропускання	0.9562 / 0.6483
Дані / обмеження / параметри	5605 / 1 / 377
Критерій узгодження F^2	0.976
Кінцевий R індекс $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0579$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0796$, $wR_2 = 0.0636$
Найбільший / найменший дифракційні піки, е·Å ⁻³	0.788 / -0.824

хом повільного випаровування розчинника. Через 2–3 дні на дні ємності утворились безбарвні тонкі голчасті кристали. Розчин залишили на кристалізацію ще на 2 доби. Кристали відфільтрували, промили спиртом, ефіром. Вихід 0.117 г (68 %).

Знайдено, %: С 53.03, Н 4.15; N 10.23. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_7\text{Ag}$. Розраховано, %: С 53.19; Н 4.02; N 10.34.

Таким чином, нами вперше отримано комплекс Ag(I) з О,N,O-координацією двох молекул гідразону саліцилового альдегіду та досліджено його структуру методом рентгеноструктурного аналізу. Показано, що навіть у нейтральному середовищі полідентатна молекула гідразону координується до іона Ag^+ без депротонування ОН-групи фенокисильного ядра, що зумовлює катіонний тип комплексу. Встановлено, що коор-

динаційний поліедр аргентуму має сильно викривлену октаедричну будову з величиною прилеглих кутів у діапазоні 67.7–168.1°.

РЕЗЮМЕ. Впервые синтезирован и выделен в кристаллическом состоянии комплекс Ag(I) с О,N,O-координацией салицилиденгидразона фенилуксусной кислоты. Исследование его структуры методом рентгеноструктурного анализа показало, что ион серебра формирует сильно искаженный октаэдрический координационный полиэдр. Установлено, что даже в нейтральной среде молекулы лиганда координируются в молекулярной форме без депротонирования ОН-группы фенокисильного ядра, что приводит к образованию комплекса катионного типа. Выявлено, что при растворении в ДМСО комплекс разрушается вследствие перекоординации центрального иона молекулами растворителя.

SUMMARY. The Ag(I) complex with О,N,O-coordinated phenylacetic acid salicylhydrazone has been first synthesized and isolated in the crystalline state. The X-ray diffraction studying showed the formation of highly distorted octahedral environment of central Ag(I) ion. It has been found that even in a neutral media the ligand molecule coordinate in molecular form without deprotonation of ОН-group of phenoxyl ring that leads to the formation of a cationic type complex. The complex decomposition in DMSO solution was observed due to recoordination of central ion by solvent molecules.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны -М.: Наука, 1974.
2. Anbazhagan R., Sankaran K.R. // Spectrochim. Acta Pt A: Mol. and Biomol. Spectr. -2015. -135. -P. 984–993.
3. Lindgren E.B., de Brito M.A., Vasconcelos T. R. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2014. -86. -P. 12–16.
4. Backes G.L., Neumann D.M., Jursic B.S. // Bioorg. Med. Chem. -2014. -22. -P. 4629–4636.
5. Dordevic M.M., Jeremic D.A., Rodic M.V. et al. // Polyhedron. -2014. -68. -P. 234–240.
6. Mukherjee S., Mal P., Stoeckli-Evans H. // Ibid. -2014. -73. -P. 87–97.

7. Recio Despaigne A.A., Da Costa F.B., Piro O.E. et al. // Ibid. -2012. -**38**. -P. 285—290.
8. Pillai M.V., Rajeswari K., Vidhyasagar T. // J. Mol. Structure. -2014. -**1076**. -P. 174—182.
9. Kocyigit Kaymakcioglu B., Rollas S. // Farmaco. -2002. -**57**. -P. 595—599.
10. Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // Eur. J. Med. Chem. -2002. -**37**. -P. 553—562.
11. Monfared H.H., Sadighian S. et al. // J. Mol. Catal. -2009. -**304**. -P. 139—146.
12. Borbone F., Caruso U. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2014. -P. 2695—2703.
13. Anwar M.U., Dawe L.N. et al. // Dalton Trans. -2013. -**42**. -P. 7781—7794.
14. Anwar M.U., Shurvaev K.V. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**. -P. 12141—12154.
15. Gudasi K.B., Patil S.A. et al. // J. Mol. Struct. -2014. -**1065–1066**. -P. 179—185.
16. Bu X.-H., Du M. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2000. -**308**. -P. 143—149.
17. Albrecht M., Latorre I. et al. // Dalton Trans. -2011. -**40**. -P. 12067.
18. Ainscough E.W., Brodie A.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1998. -**267**. -P. 27—38.
19. Das S., Pal S. // J. Mol. Struct. -2005. -**753**. -P. 68—79.
20. Zou L.-F., Yang X.-Y. et al. // Asian J. Chem. -2012. -**24**, № 7. -P. 2909—2912.
21. Allen F.H. // Acta Cryst. -2002. -**B58**. -P. 380.
22. Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2002.
23. Sheldrick G.M. SADABS. -University of Gottingen, Germany, 2003.
24. Bruker. SHELXTL. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2001.
25. Spek A.L. PLATON. -University of Utrecht, The Netherlands, 2002.

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

Надійшла 28.11.2014

УДК 541.13

Л.Ф.Козин, А.К.Богданова

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Определены закономерности и кинетические параметры выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на активированном никелем, ниобием, молибденом и вольфрамом электроде из нержавеющей стали X18H10T при нескольких температурах. Обнаружено, что на активированных электродах перенапряжение выделения водорода в зависимости от температуры снижается в 2.2—2.5 раза. Показано, что угловой коэффициент и коэффициент переноса заряда в тафелевской зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$ близки к теоретическим значениям. Изломы на поляризационных кривых $i_k - E$ свидетельствуют об образовании моногидридов MeH. Рассчитаны эффективные энергии активации выделения водорода. Установлено, что скорость разряда ионов водорода на активированных электродах лимитируется кинетическими ограничениями. Определены величины предельного перенапряжения и предельного тока выделения водорода в безактивационной области. Приведены величины энергии прочности связи металл-водород для моногидридов никеля, ниобия, молибдена, вольфрама, хрома и железа.

ВВЕДЕНИЕ. Настоящее и будущее мировой энергетики обусловлено прогрессом водородной энергетики, в основе которой лежат технологии получения водорода, являющегося ценным реагентом, энергоносителем, применяемым в различных отраслях промышленности [1]. Известны 10 методов получения водорода и важное место среди них занимает электролиз при температурах, близких к 100 °С [1]. Высокая энергоёмкость этого процесса (4.5—5.0 кВт·ч/м³ H₂) [1], связанная, главным образом, с высоким перенапряжением выделения водорода, требует создания новых катодных материалов. Они должны составлять альтернативу металлам платиновой группы по величине перенапряжения выделения водорода, обладать большой истинной поверхностью и низкой стоимостью. Так, есть сведения о получении катодных материалов с развитой поверхностью путем цинкования, алитирования матрицы с последующим растворением нанесенного слоя и образованием развитой поверхности [2, 3]; о катодном нанесении наноразмерных частиц на инертный в рабочем электролите электрод — макропористый стеклографит, непористый графит и другие [4]; о применении композитных материалов с низким перенапряжением

выделения водорода на основе соединений металлов с неметаллами, например, Ni—S_x-электроды с различным содержанием серы, получаемые электроосаждением дисперсного никеля из электролитов с добавками тиомочевины [5]. Большое внимание уделяется разработке катодов на основе сплавов каталитически активных неплатиновых металлов. Исследована кинетика выделения водорода на электроде из никеля Ренея с композитным покрытием [6]. Значительные деполаризационные эффекты реакции выделения водорода получены при применении модифицированной поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали X18H10T сплавами Co—Mo и Co—W [7].

В настоящей работе исследовано катодное поведение модифицированной полиметаллическим сплавом матрицы из нержавеющей стали X18H10T с целью получения кинетических характеристик реакции выделения водорода из 30 %-го водного раствора КОН в интервале температур 300—358 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве металлов-модификаторов катодной поверхности электрода использовали никель, ниобий, молибден и вольфрам, из которых никель и во-

льfram обладают высокой каталитической активностью относительно реакции рекомбинации свободных атомов водорода и имеют низкое перенапряжение выделения водорода [8].

Поверхность матрицы электрода модифицировали путем нанесения заданных количеств металлов-модификаторов при высоких температурах, используя в качестве реакционной среды высокочистый алюминий. Металлы-модификаторы W, Nb, Mo (х.ч.) и Ni (ос.ч.) перед использованием механически измельчали и вместе с катодной матрицей обезжиривали органическими растворителями — ацетоном и этанолом. На основе диаграмм состояния соответствующих бинарных систем Al—Me (Me — Ni, Nb, W, Mo) [9], а именно областей, богатых алюминием, был выбран весовой состав шихты, % вес.: Al — 67, Ni — 12.5, Nb — 8.3, W — 8.8, Mo — 3.5 и температурный интервал модифицирования — 1200—1400 К. Количество компонентов были откорректированы по объему и высоте алуновдого тигля (30.5 см² и 7.2 см) и составили, г: Ni — 3.20, Nb — 2.09, Mo — 0.90, W — 2.20, Al — 17.02. Процесс проводили с применением флюса — эквимолярной смеси KCl—NaCl ($t_{пл}$ = 700 °С), его масса равнялась 8.45 г. Общая высота столбика смеси при температуре модифицирования в тигле, по расчетам, составила 3 см. Избыточное свободное пространство тигля позволяло маневрировать мешалкой и самой матрицей в ходе процесса. Тигель, с находящейся в нем алуновдой мешалкой, заполняли алюминием и шихтой, покрывали флюсом и помещали в кварцевый контейнер, который был снабжен двумя отростками: нижний — для подачи инертного газа, верхний — для его отвода без прямого выхода в атмосферу. Верх контейнера, выходящий за пределы зоны нагрева на 25 см, герметично закрывался тефлоновой пробкой, к которой крепились стальные матрицы и мешалка. Для отражения тепловых потоков перед тефлоновой пробкой были установлены никелевые диски.

Модифицирование матрицы и исследование катодного процесса выделения водорода осуществляли в инертной атмосфере аргона, очищенного от кислорода геттером (Ti) при 1073 К. Сплавляемую смесь компонентов нагревали до 1345 К и поддерживали эту температуру, при перемешивании, в течение 7 ч. Затем извлекали мешалку и в нагретую до указанной температуры

смесь опускали поочередно стальные матрицы катодов, которые покрывались пленкой сплавов заданного состава. Время модифицирования составляло 0.5—1 мин. При этом поверхностный слой матрицы частично растворялся в расплавленном алюминии, а алюминий диффундировал внутрь матрицы и обогащал ее металлами-модификаторами.

После "алюмотермического" модифицирования матрицу отмывали от флюса ($t \sim 80$ °С), выщелачивали алюминий водным раствором КОН (≤ 100 °С), что, как предполагалось, способствовало образованию развитой поверхности катодной матрицы. После выщелачивания катодную матрицу промывали бидистиллятом и сушили при 80 °С в токе аргона.

Элементный и количественный состав модифицированной поверхности стальной матрицы определяли при помощи рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на приборе Elvax, а морфологию поверхности исследовали с привлечением растрового электронного микроскопа РЭМ-101.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на модифицированной катодной матрице в зависимости от температуры были получены при потенциодинамическом снятии поляризационных кривых в 30 %-м растворе КОН (марки ч.д.а.). Катодную поляризацию проводили в пирексовой термостатированной трехэлектродной ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами, вблизи поверхности катода, равной 1 см², устанавливали капилляр Лuggина. Вспомогательным электродом служила платиновая спиралевидная проволока, а электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. Значения измеряемого потенциала пересчитывали по водородной шкале. Развертку потенциала (ПИ-50-1 и программатор ПР-8) производили со скоростью 2 мВ/с от значения стационарного потенциала неполяризованного электрода при прямом ходе записи поляризационной кривой и затем до стационарного бестокового потенциала при записи обратного хода. Поляризационные кривые регистрировали на лабораторном компенсационном двухкоординатном приборе ЛКД-4. Температуру в ячейке поддерживали при помощи термостата У-4. Активировали поверхность модифицированной катодной матрицы для восстановления окислов, пле-

нок окислов, образовавшихся при ее гидрохимической обработке, катодной поляризацией в 30 %-м растворе КОН при комнатной температуре. Поверхность матрицы подвергали воздействию электролитического водорода — наиболее сильного активатора. Завершали активирование катода при установлении устойчивых значений стационарного потенциала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгено-флуоресцентный анализ состава поверхности модифицированной катодной матрицы зафиксировал некоторые отклонения, было установлено заниженное содержание молибдена и вольфрама, а никеля — завышенное относительно количеств, введенных в шихту. Очевидно, заниженное содержание металлов вызвано их растворимостью в расплавленном алюминии, составляющей 2—5 и 2—10 % вес. для молибдена и вольфрама соответственно при температуре модифицирования, а также образованием твердых растворов [9]. Кратковременное (0.5—1 мин) пребывание стальной матрицы в смеси компонентов при 1393 К, видимо, недостаточно для полной диффузии металлов в ее поверхность из-за низкой скорости проникновения. Увеличение времени контакта поверхности матрицы с модифицирующей смесью приводит к ее коррозии, поэтому ее извлечение из реакционной среды после 0.5—1 мин модифицирования сопровождается весовыми потерями металлов, остающихся в шихте. Избыточное количество никеля, появление примесей железа и хрома связаны со встречной диффузией элементов основы матрицы — нержавеющей стали — в ее поверхностный слой. Результаты анализа и наиболее важные энергетические параметры металлов-компонентов модифицированной катодной поверхности приведены в табл. 1.

Для понимания электрохимических процессов, происходящих на поверхности катодной матрицы, необходимо знать значение потенциала ее нулевого заряда. В работе [3] по методу средневзвешенного потенциала рассчитан потенциал нулевого заряда нержавеющей стали. Нами также был установлен средневзвешенный потенциал нулевого заряда для полиметаллического сплава катодной матрицы из нержавеющей стали. При расчете использовали приведенные в табл. 1 значения потенциалов нулевого заряда металлов ($E_{н.з.}$, В) [10]: Ni — 0.25, Fe — 0.35, Cr — 0.45, Mo — 0.30, W — 0.25, Nb — 0.6 и средневзве-

Т а б л и ц а 1

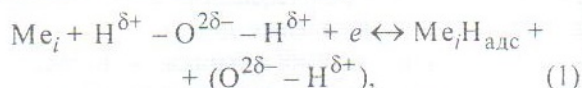
Металлы — компоненты полиметаллического сплава и их энергетические параметры

Металл	$C_M, \%$ мас.	$-E_{н.з.}$	$-E^0$	G_{M-H} кДж/моль [11]
		В [10]		
Вольфрам	1.71	0.12	0.10 (WO_2)	260
Железо	16.62	0.35	0.4402 (Fe^{2+})	270
Молибден	1.21	0.30	0.200 (Mo^{3+})	250
Никель	61.41	0.25	0.250 (Ni^{2+})	290
Ниобий	15.24	0.60	0.63 ($NbO \cdot (SO_4)_2^-$)	320
Хром	3.81	0.45	0.744 (Cr^{3+})	280

Примечание: C_m — содержание металла; $E_{н.з.}$ — потенциал нулевого заряда; E^0 — стандартный потенциал; G_{M-H} — энергия связи M-H.

шенный потенциал в кислом растворе составил ≤ -0.37 В. Потенциал нулевого заряда полиметаллического катода для щелочного раствора $E_{н.з.}^{\text{щ}}$, рассчитанный на основе симбатного хода линейных зависимостей стандартных потенциалов и потенциалов нулевого заряда металлов для кислых и щелочных растворов, составил -0.74 В.

Следовательно, при катодной поляризации в области потенциалов -0.8 — -1.2 В в щелочном растворе поверхность катода из нержавеющей стали, модифицированная полиметаллическим сплавом, заряжена отрицательно. Разряду ионов водорода на отрицательно заряженной катодной поверхности предшествует адсорбция индуцированных диполей молекул воды, ориентированных к катодной поверхности одним или двумя положительно заряженными индуцированными протонами (на протонах сосредоточены положительные заряды по $+0.3e$; два отрицательных заряда по $-0.3e$ — на индуцированном атоме кислорода):



где $\delta^+ = 0.3e$ (e — заряд электрона) [12].

Концентрацию образующихся гидридов металлов Me_iH можно представить [13] следующим уравнением:

$$[Me_iH] = k_1 i_k = k_2 a_{H_2O} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right). \quad (2)$$

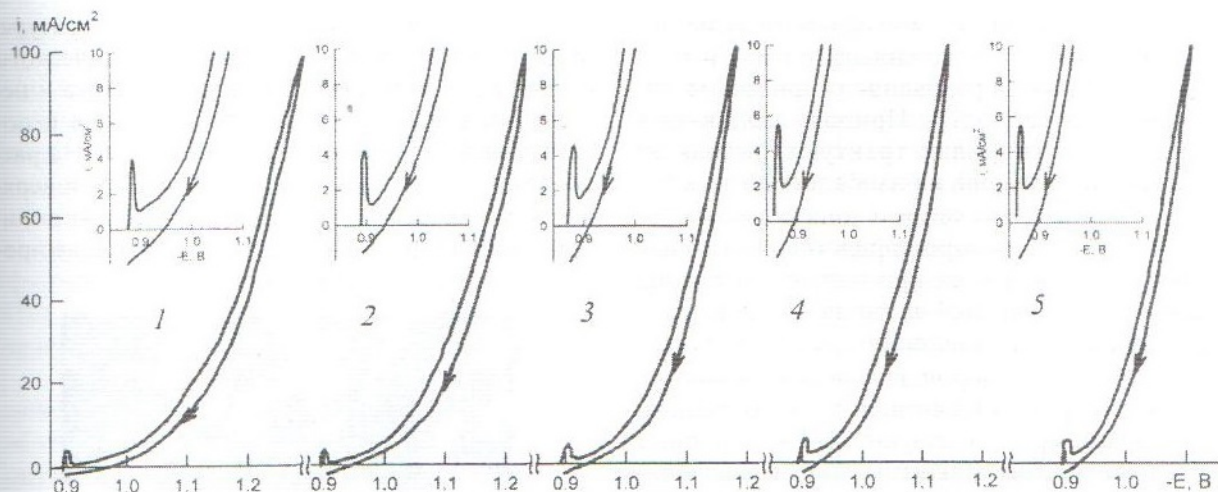


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на модифицированной Ni, Nb, W, Mo матрице из нержавеющей стали при температурах, К: 1 — 300; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.

Проведя соответствующие преобразования, получим для скорости катодного процесса:

$$i_k = k_i a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Me}_i\text{H}]^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha E_i F}{RT}\right), \quad (3)$$

где k_i — константа скорости, $k_i = k_2/k_1$ (по данным работы [13]); a — активность молекул воды в двойном электрическом слое; остальные — общеизвестные величины.

Наблюдаемые стационарные потенциалы модифицированной катодной матрицы в 30 %-м растворе КОН принимали равными равновесным, поскольку они близки к равновесным потенциалам реакции выделения водорода из воды (рис. 1). Таким образом, значения стационарных потенциалов в качестве равновесных применяли для определения перенапряжения выделения водорода по уравнению [14]:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{ст}} - E_i, \quad (4)$$

где $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал неполяризованного; E_i — потенциал поляризованного модифицированного полиметаллическим сплавом электрода.

На рис. 1 представлены поляризационные потенциодинамические кривые прямого и обратного хода процесса выделения водорода в 30 %-м растворе КОН в температурном интервале 300—358 К на модифицированном полиметаллическим сплавом катоде. Суммарно процесс выделения водорода в щелочном растворе может быть представлен уравнением:



$$E^0 = -0.828 \text{ В} \quad (5)$$

и реакцией молизации с образованием молекулы H_2 из двух атомов водорода:



с выделением энергии $Q = 423.07$ кДж/моль [15].

На всех катодных i — E -кривых присутствует гистерезис (рис. 1), причем обратный ход поляризационных кривых находится под кривыми прямого хода, то есть сдвинут в более отрицательную сторону, с анодной составляющей при потенциалах отрицательнее стационарного. На прямом ходе поляризационной кривой, также вблизи стационарного потенциала, наблюдается максимум катодного тока (более наглядно представлен на вставке рис. 1), после которого ход кривой соответствует типичному виду кривой выделения водорода. Следует отметить, что ток максимума несколько возрастает с увеличением температуры поляризации.

На наш взгляд, перечисленные выше явления на потенциодинамических поляризационных кривых, представленных на рис. 1, являются откликом процессов, происходящих на поверхности модифицированной катодной матрицы между ее компонентами и водородом при потенциалах интенсивного катодного выделения последнего из 30 %-го раствора КОН. Компоненты полиметаллического сплава — переходные металлы, содержащие d -электроны, об-

разуют гидриды. Для атомов переходных металлов полиметаллического сплава катодной матрицы характерно образование гидридов металлического класса [16, 17]. Природу сил связи в металлических гидридах трактуют, исходя из трех различных теорий, но наиболее близка к пониманию природы их связи теория, согласно которой гидридный водород представляют в виде аниона, образующегося при отрыве электрона металла и возникающей частично ионной связи [16]. Твердую фазу переменного состава MH_{1-x} , типа твердых растворов внедрения, образуют все компоненты полиметаллического сплава, но ниобий и хром образуют еще и бинарные твердые соединения. Известны относительно стабильный моногидрид NbH и значительно менее стабильный дигидрид NbH_2 , температура диссоциации которого при 1 атм составляет $31^\circ C$ [18]:



с теплотой реакции 9.6 ккал. Величина энергии связи $Nb-H$ в моногидриде ниобия, равная 320 кДж/моль [11], — основание для заключения о стабильности гидридов системы $Nb-H$.

Твердые растворы внедрения и гидриды некоторых переходных металлов (Nb , Ni , Cr и др.) получают электрохимическим методом, непосредственным выделением водорода из растворов кислот на катоде соответствующего металла. Хром, так же как ниобий, растворяет водород экзотермически и выделяющегося тепла в процессе адсорбции достаточно для проникновения атома водорода в объем приповерхностного слоя. Кроме Nb и Cr , с экзотермическим эффектом, но значительно меньшим, растворяют водород молибден и вольфрам [19]. Переходные металлы — никель и железо — растворяют водород с поглощением тепла, то есть эндотермически, и для проникновения атомов водорода в объем металла требуется дополнительная энергия на преодоление энергетического барьера [19]. Железо, вольфрам и молибден в дисперсном состоянии поглощают водород в больших количествах, но образуют не твердые бинарные, а комплексные гидриды [17].

Состояние поверхности — один из факторов, влияющих на скорость процесса проникновения атомов водорода в объем металла электрода, особенно важны в этом аспекте степень ее дисперсности, химический состав, термическая

обработка — спекание при высокой температуре. Морфология поверхности полиметаллического сплава катодной матрицы (рис. 2) развита и неоднородна вследствие модифицирования и последующей гидрохимической обработки. На растровой электронной микрофотографии поверхности модифицированного катода видны поликристаллические сфероиды, формирующие продолговатые переплетающиеся структуры.



Рис. 2. Растровая электронная микрофотография модифицированной Ni , Nb , W , Mo матрицы из нержавеющей стали. $\times 1000$.

Развитость и неоднородность полиметаллической поверхности катодной матрицы, а также высокое содержание в поверхностном слое (более 60 %) каталитически активного металла никеля способствует увеличению скорости проникновения атомов водорода в нее.

Как отмечалось выше, на прямом ходе катодных поляризационных кривых наблюдается максимум тока вблизи стационарного потенциала. В табл. 2 приведены величины тока максимума i_k и области потенциалов ΔE , соответствующие максимуму тока, на катодных кривых

Т а б л и ц а 2

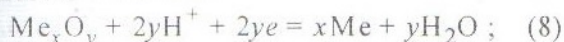
Поляризационные характеристики максимума катодного тока 300—358 К

T, K	$i_k, mA \cdot cm^{-2}$	$\Delta E, V$
300	4.0	-0.874 — -0.884
313	3.5	-0.876 — -0.891
328	4.5	-0.866 — -0.876
343	6.0	-0.866 — -0.879
358	6.5	-0.866 — -0.881

прямого хода (см. вставку на рис. 1).

Из табличных данных видно, что величина максимума тока колеблется в пределах 3.5–6.5 мА/см² и проявляется в узкой области потенциалов (10–15 мВ). При изучении кинетики реакции выделения водорода в аналогичных условиях на немодифицированном катоде из нержавеющей стали Х18Н10Т [3] и на катодах, модифицированных сплавами Ni–W [20] и Ni–Mo [12], максимумы на катодных поляризационных кривых не были зафиксированы.

В случае применения катода с полиметаллическим сплавом появление максимума можно объяснить адсорбцией гидридных и оксидных образований в процессе предварительной, длительной катодной активации поверхности электрода атомарным водородом. Из компонентов полиметаллического сплава, как известно, наибольшее сродство к кислороду проявляет ниобий, теплота образования высшего оксида ниобия — 432 ккал [21]. Электродный потенциал ниобия намного отрицательнее потенциала водородного электрода, поэтому оксидные пленки легко образуются на его поверхности в условиях водных растворов без подвода анодного тока. Остальные компоненты полиметаллического сплава — вольфрам, молибден, хром также формируют высшие оксиды, теплоты образования которых соответственно составляют 195.5, 180.4 и 137.1 ккал/моль [22]. Активация поверхности электрода приводит к восстановлению оксидных пленок атомарным водородом и адсорбции водорода на металле:



В процессе насыщения поверхности полиметаллического сплава водородом, кроме восстановления оксидной пленки, образуются твердые растворы водорода и гидриды металлов-модификаторов. Среди образующихся гидридов, как представлено выше, наиболее стабильный твердый бинарный гидрид ниобия [18]. Вероятно, наличие максимума на катодной кривой прямого хода отражает как его присутствие в виде образования более насыщенного по водороду гидрида ниобия NbH₂, так и образование гидридов других компонентов сплава, возможно, интерметаллидов. После проведения катодной активации полиметаллический катод ста-

новится наводороженным катодным материалом с адсорбированными атомами водорода на поверхности и твердыми растворами внедрения водорода, гидридами металлов-компонентов в приповерхностном слое. Среди компонентов сплава преобладает никель (>60 % вес.), в этом аспекте интересно электрохимическое поведение насыщенного водородом никелевого электрода в щелочном электролите [23, 24], представляющего собой гидрид никеля Ni₂H — твердый раствор внедрения Ni–H. Известно [23], что механизм разряда водорода из воды на гидриде тот же, что и на чистом никеле, и на твердом растворе внедрения наклон линеаризованного графика в координатах E—lg*i*, по данным авторов, составляет 0.120 В.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на модифицированном полиметаллическим сплавом катоде определяли, используя линейную зависимость η_{H₂}—lg*i*_к (рис. 3) в исследуемом температурном интервале. Полученные значения кинетических параметров представлены в табл. 3. Анализируя их, можно заключить, что электровосстановление водорода

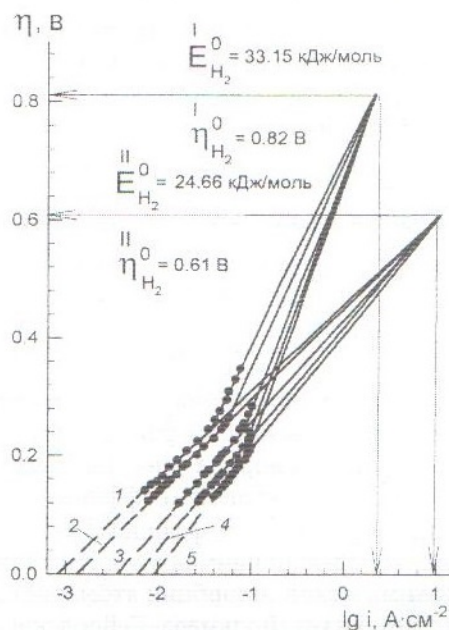


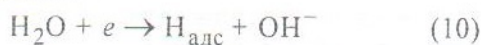
Рис. 3. Зависимость перенапряжения выделения водорода на модифицированной Ni, Nb, Mo, W матрице из нержавеющей стали от температуры, К: 1 — 300; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358 и определение предельных тока и перенапряжений в области 0.12–0.20 и 0.28–0.38 В.

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры катодного выделения водорода на матрице из нержавеющей стали, модифицированной полиметаллическим сплавом, в 30 %-м растворе КОН

T, K	b_k^3, V	α	η_{H_2}, V ($i_k = 1 A \cdot cm^{-2}$)	$i_o, A \cdot cm^{-2}$	$\eta_{H_2}^0, V$	$E_{\eta_{H_2}}^0, kДж/моль$	$i_k^0, A \cdot cm^{-2}$
300	0.142	0.419	0.450	$7.244 \cdot 10^{-4}$	0.82	33.15	2.51
313	0.150	0.414	0.432	$1.388 \cdot 10^{-3}$			
328	0.156	0.417	0.396	$2.537 \cdot 10^{-3}$	0.61	24.66	12.02
343	0.166	0.410	0.382	$4.365 \cdot 10^{-3}$			
358	0.181	0.392	0.368	$6.607 \cdot 10^{-3}$			

из воды в щелочном растворе подчиняется двухстадийному механизму. Первая стадия протекает по уравнению:



и перенапряжение выделения водорода определяется уравнением Фольмера–Батлера [25]:

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha ZF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha ZF} \lg i_k, \quad (11)$$

где Z — число электронов, принимающих участие в реакции, $Z=1$ в данном случае.

Вторая стадия представляет собой реакцию Гейровского:



и описывается уравнением Гейровского [12, 20, 26]:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k, \quad (13)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры и природы металла катода, равная перенапряжению выделения водорода при плотности тока $i_k = 1 A/cm^2$; b_k — угловой коэффициент зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$; α_r — коэффициент переноса электронов, которые принимают участие в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Фольмера–Гейровского [8].

Экспериментально найденные значения a_k уменьшаются от 0.450 В при 300 К до 0.368 В при 358 К, то есть на 0.082 В. Значение величины a_k , равное 0.450 В при 300 К, ниже таковых величин, полученных на электродах металлов — компонентов полиметаллического сплава в тех же ус-

ловиях, они составляют на железе — 0.76, никеле — 0.65 [8], ниобии 0.86–1.050 [27] и 0.96 В [28], а на Х18Н10Т (нержавеющей стали) — 0.696 В [3].

Сопоставление данных настоящей работы с величиной перенапряжения реакции выделения водорода на немодифицированной поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали Х18Н10Т [3] позволяет сделать вывод о деполаризационном эффекте модифицирования поверхности полиметаллическим спла-

вом, который равен 246 мВ.

По наклону поляризационных кривых, представленных в полулогарифмической зависимости, также были определены угловые коэффициенты b_k для одноэлектронной реакции при условии $\alpha_r = 0.5$. Они имеют более высокие значения, чем теоретические. Зависимость $\eta_{H_2} - \lg i_k$ должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами b_k , зависящими от температуры и равными при 300 К — 0.119, 313 К — 0.124, 328 К — 0.130, 343 К — 0.136, 358 К — 0.142 В. Экспериментально установленные угловые коэффициенты b_k также возрастают с температурой и составляют: при 300 К — 0.142, 313 К — 0.150, 328 К — 0.156, 343 К — 0.160, 358 К — 0.181 В. Отклонение экспериментально найденных угловых коэффициентов от теоретических значений в сторону увеличения обусловлено изменением состояния поверхности полиметаллического катода в ходе катодной поляризации, вызванным протекающими на них адсорбционными процессами.

Токи обмена i_o — важный кинетический параметр, который характеризует как прямую, так и обратную реакцию, представлены также в табл. 3. Они имеют достаточно высокие значения, возрастающие с температурой от $7.244 \cdot 10^{-4}$ (300 К) до $6.607 \cdot 10^{-3} A/cm^2$ (358 К). По значениям токов обмена при температурах поляризации полиметаллического катода была рассчитана эффективная энергия активации процесса разряда ионов водорода по температурно-кинетическому методу [29]. Линейная зависимость логарифма плотности тока обмена $\lg i_o$ от обратного значения абсолютной температуры представлена на рис. 4. Значение эффективной энергии активации, рас-

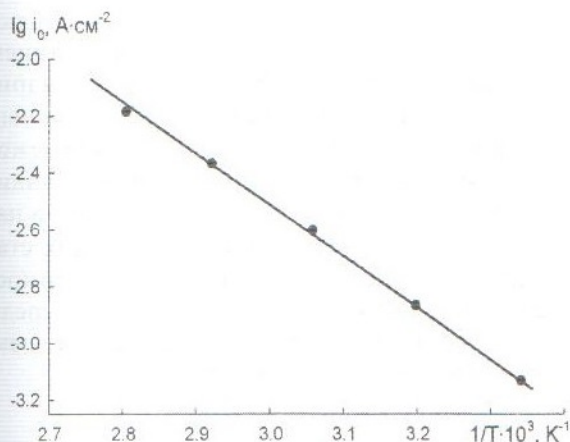


Рис. 4. Определение энергии активации выделения водорода на модифицированной Ni, Nb, Mo, W матрице из нержавеющей стали по температурной зависимости токов обмена.

считанное по значению углового коэффициента прямой, равного $E_0/2.303R$, составляет 34.81 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода на модифицированном электроде [26, 30].

Согласно взглядам А.В.Городыского [30], точка пересечения поляризационных кривых отвечает величине предельного перенапряжения, описываемого уравнением:

$$\eta_{H_2}^0 = E_{\eta_{H_2}}^0 / \alpha Z F, \quad (14)$$

где α — коэффициент переноса заряда; $\eta_{H_2}^0$ — предельное перенапряжение; $E_{\eta_{H_2}}^0$ — энергия активации; остальное — общеизвестные величины.

Экстраполяцией поляризационных кривых реакции выделения водорода, представленных в полулогарифмической зависимости в исследуемом температурном интервале, до их точки пересечения были определены величины предельного перенапряжения, равные 0.61 В — для участков поляризационных кривых в области перенапряжений 0.12–0.20 и 0.82 В — для перенапряжений 0.28–0.38 В (рис. 3).

Преобразовав уравнение (14) к виду (15), мы можем рассчитать энергию активации реакции выделения водорода, используя установленные значения предельных перенапряжений:

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F. \quad (15)$$

Рассчитанная энергия активации реакции (5),

которая протекает по двухстадийному механизму на модифицированном полиметаллическом сплавом катode из нержавеющей стали, в области перенапряжений 0.12–0.20 В (при $\eta_{H_2}^0 = 0.61$ В, $\alpha = 0.419$, $Z = 1$, $T = 300$ К) составляет:

$$\begin{aligned} E_{\eta_{H_2}}^0 &= \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F = 0.61 \cdot 0.419 \cdot 1 \cdot 96484 = \\ &= 24660.35 \text{ Дж/моль (24.660 кДж/моль),} \end{aligned}$$

а в области перенапряжений 0.28–0.38 В (при $\eta_{H_2}^0 = 0.82$ В и неизменных значениях остальных параметров):

$$\begin{aligned} E_{\eta_{H_2}}^0 &= \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha Z F = 0.82 \cdot 0.419 \cdot 1 \cdot 96484 = \\ &= 33149.97 \text{ Дж/моль (33.150 кДж/моль).} \end{aligned}$$

Предельное перенапряжение реакции выделения водорода $\eta_{H_2}^0$, найденное путем экстраполяции до точки пересечения (рис. 5) тафелевских зависимостей η_{H_2} — $\lg i_k$ высокочистого железа в узком температурном интервале [31], составило 0.662 В, а затем рассчитанная по уравнению (15) энергия активации $E_{\eta_{H_2}}^0$ — 31.94 кДж/моль. Эта величина совпадает с величиной кажущейся энергии активации E для реакции выде-

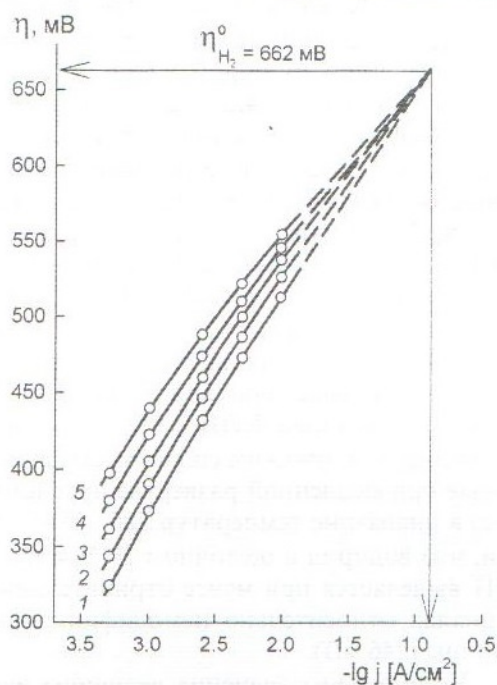


Рис. 5. Тафелевские зависимости для высокочистого железа при температуре, К: 1 – 298; 2 – 293; 3 – 288; 4 – 283; 5 – 278 [31] и определение предельного перенапряжения $\eta_{H_2}^0$.

ления водорода в области перенапряжений 0.5 В, которая уменьшается от 32.5—30.0 кДж/моль с увеличением поляризации [31].

Величины энергий активации для реакции выделения водорода на полиметаллическом сплаве катодной стальной матрицы — как E_{η}^0 , равная 34.81 кДж/моль, так и определенные с привлечением значений предельных перенапряжений, E_{η}^0 24.66 (для области перенапряжения 0.12—0.2 В) и 33.15 кДж/моль ($\eta = 0.28$ —0.38 В), близки к таковым для высокочистого железа [31].

Значения энергий активации для полиметаллического сплава стальной матрицы, определенные экстраполяцией в сторону малых перенапряжений до $\eta = 0$ и по уравнению (14), практически совпадают. Порядок этих величин энергий активации позволяет сделать вывод об электрохимической природе поляризации. Ниобий и хром (табл. 1) обладают большими энергиями связи Э—Н, поэтому процесс электрохимической десорбции — удаления адсорбированного водорода, весьма вероятно, является стадией, лимитирующей скорость всего электрохимического процесса.

ВЫВОДЫ. Для получения катодного материала с деполяризационным эффектом выделения водорода разработан метод модифицирования поверхности катодной матрицы из нержавеющей стали в инертной среде. Согласно методу, матрицу кратковременно погружали в находящийся под слоем флюса расплавленный алюминий, обогащенный металлами-модификаторами — Ni, Nb, W, Mo. Состояние поверхности модифицированной матрицы исследовано с помощью электронной микроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа.

Потенциодинамические исследования кинетики реакции выделения водорода из щелочного 30%-го раствора КОН на модифицированном полиметаллическим сплавом катодом, проведенные при медленной развертке потенциала (2 мВ/с) в диапазоне температур 300—358 К, показали, что водород в щелочном 30%-м растворе КОН выделяется при менее отрицательных потенциалах относительно немодифицированной матрицы (246 мВ).

Установлены значения величины энергии активации реакции выделения водорода — 34.81 (при $\eta_{H_2} = 0$) и 33.16 кДж/моль (по величине предельного перенапряжения выделения водорода $\eta_{H_2}^0$), которые указывают на электрохимиче-

скую природу поляризации. Неоднородность поверхности катодной матрицы с присутствием как бинарных, так и интерметаллидных гидридов, высокая прочность связи М—Н отдельных гидридов и, как следствие, высокие угловые коэффициенты поляризационных кривых зависимости η — $\lg i_k$ позволяют сделать вывод о наличии различных скоростей определяющих стадий процесса выделения водорода в зависимости от величины катодной поляризации, среди которых значимое место занимает стадия электрохимической десорбции водорода.

РЕЗЮМЕ. Визначено закономірності та кінетичні параметри виділення водню з 30%-го розчину КОН на активованому нікелем, ніобієм, молибденом і вольфрамом електроді з нержавіючої сталі X18N10T при декількох температурах. Виявлено, що на активованих електродах перенапруга виділення водню в залежності від температури знижується в 2.2—2.5 рази. Показано, що кутовий коефіцієнт і коефіцієнт переносу заряду в тафелевській залежності η_{H_2} — $\lg i_k$ близькі до теоретичних значень. Злами на поляризаційних кривих i_k — E свідчать про утворення моногідридів Me—H. Розраховано ефективні енергії активації виділення водню. Знайдено, що швидкість розряду іонів водню на активованих електродах лімітується кінетичними обмеженнями. Встановлено величини граничної перенапруги і граничного струму виділення водню в безактиваційній області. Наведено величини енергії міцності зв'язку метал—водень для моногідридів нікелю, ніобію, молибдену, вольфраму, хрому і заліза.

SUMMARY. The laws governing hydrogen evolution from a 30% KOH solution at a nickel, niobium-, molybdenum- and tungsten-activated Kh18N10T stainless steel electrode at several temperatures have been established, and its kinetic parameters have been determined. It has been found that hydrogen evolution overpotential at activated electrodes decreases by a factor of 2.2—2.5 depending on temperature. It has been shown that the angular coefficient and charge-transfer coefficient in the Tafel relation η_{H_2} — $\lg i_k$ are close to the theoretical values. The kinks on i_k — E polarization curves indicate the formation of monohydrides Me—H. The effective activation energies of hydrogen evolution have been calculated. It has been found that the rate of hydrogen ion discharge at activated electrodes is controlled by kinetic restrictions. The values of limiting overpotential and limiting hydrogen evolution current in the activation-free region have been determined. Values of metal-hydrogen bond strength energy for nickel, niobium, molybdenum, tungsten, chromium and iron are presented.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – Киев: Наук. думка, 2006.
2. Пишеничников А.Г., Чернышов С.Ф., Крюков Ю.И. и др. // Электрохимия. -1982. -18, № 8. -С. 1011—1015.
3. Козин Л.Ф., Лисогор А.И., Ковалевский В.И. // Укр. хим. журн. - 2011. -77, № 9—10. -С. 27—38.
4. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів. -Львів: Львівська політехніка, 2008. -С. 188.
5. Sabela R., Paseka I. // J. Appl. Electrochem. -1990. -20, № 3. -P. 500—505.
6. Choquette Y., Brossard L., Lasia A., Menard H. // J. Electrochim. Soc. -1990. -137, № 6. -P. 1723—1730.
7. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4 (2). -С. 52—54.
8. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухо-тина. -Л.: Химия, 1981.
11. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защи-та металлов. -2012. -48, № 3. -С. 242—248.
12. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 3. -С. 414—423.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита ме-таллов. -1984. -20, № 1. -С. 14—24.
14. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 48—54.
15. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. -Л.: Хи-мия, 1983.
16. Гидриды металлов / Под ред. В.Мюллера, Д.Блек-леджа и Дж.Либовица. -М.: Атомиздат, 1973.
17. Гидриды переходных металлов / Под ред. Э.Мют-тертиза. -М.: Мир, 1975. -С. 9—35.
18. Водород в металлах. 2. Прикладные аспекты / Под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля. -М.: Мир, 1981.
19. Бабенкова Л.В., Попова Н.М., Благоевская И.Н. // Успехи химии. -1985. -24, № 2. -С. 177—194.
20. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 10. -С. 106—115.
21. Присяжный В.Д., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А. и др. // Доп. НАН України. -2000. -№ 9. -С. 145—147.
22. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1974. -Т. 2.
23. Сирота Д.С., Пчельников А.Г. // Защита металлов. -2004. -40, № 1. -С. 47—51.
24. Сирота Д.С., Пчельников А.Г. // Там же. -2004. -40, № 5. -С. 491—497.
25. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Ос-новы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
26. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
27. Локиштанов В.З., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1969. -5, № 7. -С. 873—875.
28. Конончук Т.И., Бормашенко И.Б. // Укр. хим. журн. -1960. -26, № 1. -С. 24—30.
29. Горбачов С.В. // Журн. физ. химии. -1950. -24, № 7. -С. 888—896.
30. Городыский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика ста-ционарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
31. Тамм Ю., Тамм Л., Варес П. // Электрохимия. -2000. -36, № 11. -С. 1327—1331.

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

Поступила 23.07.2014

С.В.Бык, О.Л.Берсирова, В.С.Кублановский

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА СПЛАВАХ НИКЕЛЯ С ИНДУЦИРОВАННО ЭЛЕКТРОСОСАЖДЕННЫМ ВОЛЬФРАМОМ *

Для сплавов никель—вольфрам, электроосажденных из полилигандных цитратно-пирофосфатных электролитов, показана их высокая электрокаталитическая активность и стабильность полученных покрытий в процессах окисления этанола в 1 М КОН. Найдено, что предельный ток окисления этанола возрастает с увеличением концентрации этилового спирта до 2 моль·л⁻¹, выше которой, вероятно, происходит изменение механизма транспорта деполяризатора или продуктов реакции. Энергия активации диффузии процесса электроокисления этилового спирта на никель-вольфрамовом катализаторе составила 29.2 кДж моль⁻¹.

ВВЕДЕНИЕ. Гальванические сплавы Ni—W являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в микроэлектронике, в электрохимических устройствах взамен дорогих платины и палладия [1], как электрокатализаторы выделения и окисления водорода, окисления этанола.

Процесс электрохимического осаждения вольфрама из водных растворов в основном происходит по механизму индуцированного соосаждения в сплав с металлами триады железа [1—9]. Причем при совместном электроосаждении происходит одновременное выделение водорода, поэтому влияние условий электролиза на гидродинамику, количественный и качественный состав прикатодных слоев имеет достаточно сложный характер, что, в конечном итоге, сказывается на морфологии, структуре и свойствах получаемых осадков электролитических сплавов. Поэтому изменяя состав электролита и параметры электролиза, можно получить различные по составу, структуре и свойствам покрытия сплавами.

На основании наших предыдущих исследований для осаждения сплавов с управляемым содержанием тугоплавкого металла и минимальным содержанием посторонних примесей было решено использовать смешанный полилигандный цитратно-пирофосфатный (ПЦП) электролит [1, 2], поскольку известные в настоящее время электролиты не позволяют получать сплавы с конкре-

тным содержанием тугоплавкого металла и со стабильными эксплуатационными характеристиками, что связано, например, для цитратно-аммиачного электролита с нестабильностью состава. Введение в электролит пирофосфатного комплекса повышает содержание тугоплавкого металла в сплаве (до 15 % мас.), сводит к минимуму количество неметаллических включений (O, P, S) и обеспечивает отсутствие дефектов в виде микротрещин, что характерно для осадков сплавов вольфрама, осажденных из других известных электролитов [3—6]. Применение разнолигандных смешанных комплексов должно также влиять не только на состав сплава, но и на микроструктуру электролитического покрытия, и, в свою очередь, определять, соответственно, и каталитические свойства [7—9].

Именно поэтому в нашей предыдущей работе [1] для получения качественных однородных покрытий сплавом никель—вольфрам предложен полилигандный цитратно-пирофосфатный (ПЦП) электролит. Изучено влияние изменения параметров электролиза (плотность тока, pH, температура) на содержание вольфрама в сплаве. На медной подложке синтезированы покрытия Ni—W с высокой адгезией к основанию, которые имеют высокую коррозионную стойкость. Установлено, что перенапряжение выделения водорода на сплаве никель—вольфрам, полученном из ПЦП-электролита, близко к платине за счет различных механизмов восстановле-

* Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 8-14 и частично поддержана стипендией президента Украины для молодых ученых.

ния водорода на никеле и вольфраме и появлении стадии так называемого “спилловер-эффекта” на наноструктурной поверхности. В этой связи актуальной задачей является изучение электрокаталитических свойств сплава никель—вольфрам не только в реакции выделения водорода, но и в реакции окисления этанола, что может свидетельствовать о перспективности использования таких материалов для замены благородных металлов в разработках эффективных электродов для топливных элементов.

Цель данной работы — исследование электрокаталитической активности сплавов Ni—W, электроосажденных из полилигандных цитратно-пирофосфатных электролитов, и изучение стабильности полученных покрытий в процессах окисления этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования и изучения каталитической активности сплавов вольфрама с никелем как рабочий электрод использовали образцы с нанесенным сплавом. Сплавы никель—вольфрам осаждали из оптимизированного [1] электролита следующего состава, моль·л⁻¹: NiSO₄ — 0.1, Na₂WO₄ — 0.1, Na₃C₆H₅O₇ — 0.2, K₄P₂O₇ — 0.2, Na₂SO₄ — 0.5; pH 7.5. Образцы покрытий сплавами получали, осаждая их на медную основу при плотностях тока 1—2 А·дм⁻² и температурах 50—60 °С. Такие покрытия характеризуются высокой адгезией, наивысшими значениями коррозионной стойкости, имеют характерный металлический зеркальный блеск.

Стационарные и нестационарные поляризационные кривые регистрировали на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в термостатированной ячейке ЯСЕ-2. Рабочим электродом служила платина с предварительно нанесенным на нее покрытием вольфрамового сплава. Площадь рабочего электрода составляла 7.85·10⁻³ см². В качестве вспомогательного электрода применяли чистую платину, все измерения потенциалов осуществляли относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Осаждение покрытий Ni—W из цитратно-пирофосфатного электролита происходит со значительной поляризацией электрода и одновременным выделением водорода. Нами установлено, что во времени выделение водорода существенно замедляет процесс электроосаждения сплавов за счет того, что покрытия сплавами прояв-

ляют каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода, уменьшая его перенапряжение, и в большинстве случаев рост покрытия замедляется, выход по току падает, поэтому для исследований использовали тонкие покрытия, порядка 2 мкм.

Изучена каталитическая активность полученных покрытий сплавами никель—вольфрам в реакции электроокисления этанола. Рабочим электролитом был 1 М КОН с добавлением C₂H₅OH (ранее установлено, что сплавы Ni—W обладают высокой коррозионной стойкостью в щелочной среде [1]). Перенапряжение окисления этилового спирта на сплаве Ni—W достаточно низкое, что говорит о электрокаталитических сво-

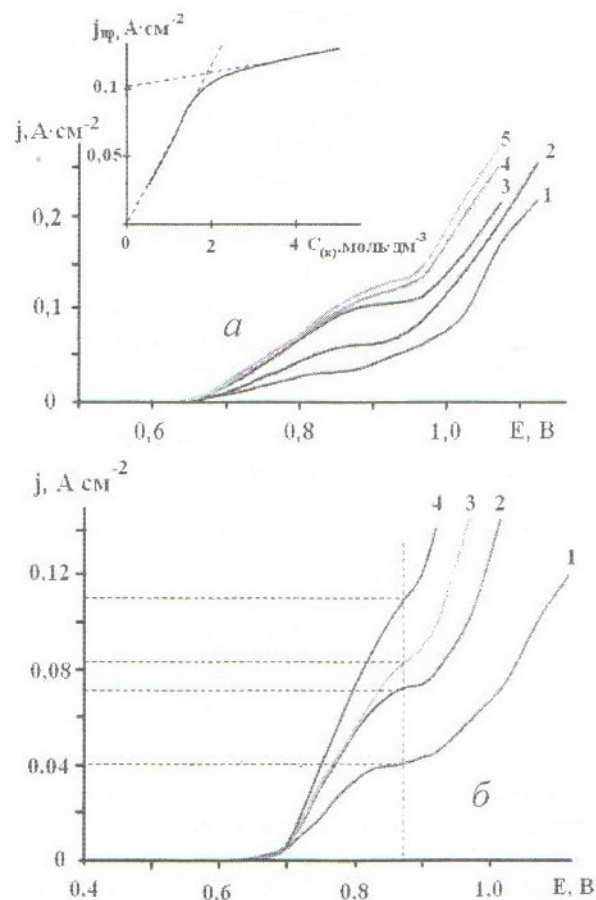


Рис. 1. Вольт-амперометрические зависимости окисления этанола на сплаве Ni—W в растворе КОН+C₂H₅OH при различных концентрациях этилового спирта, моль·л⁻¹: 1 — 0.5; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3.5; 5 — 5; $C_{\text{KOH}}=1$ моль·л⁻¹, $t=20$ °С (а); в растворе 1 М КОН+2 М C₂H₅OH при различных температурах, °С: 1 — 40; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70; $v=10$ мВ·с⁻¹ (б).

иствах сплава Ni—W по отношению к реакции окисления этанола [1].

Исследовано влияние концентрации этанола на процесс его электроокисления. На рис. 1,а приведены вольт-амперометрические зависимости окисления этанола на сплаве Ni—W в растворе 1 М КОН при концентрациях этанола от 0.5 до 5 моль·л⁻¹, из которых видно, что при увеличении концентрации этилового спирта возрастает и предельный ток его окисления. Полученные данные показывают, что предельный ток контролируется стадией диффузии этанола к поверхности анода, поскольку зависимость $i_{пр}—C_k$ проходит через начало координат и прямолинейна вплоть до концентрации 2 моль·л⁻¹. При дальнейшем увеличении концентрации этилового спирта наблюдается замедление роста предельного тока реакции окисления этанола за счет других лимитирующих факторов. Так, при высоких концентрациях этанола (более 2 моль·л⁻¹) происходит изменение механизма транспорта реакции и предельный ток уже определяется доставкой противоионов для соблюдения закона электронейтральности. Поэтому в щелочном этанольном топливном элементе оптимальной концентрацией этилового спирта (при использовании в качестве фоновой раствора 1 М КОН) является 2 моль·л⁻¹.

Поскольку топливные элементы работают при повышенных температурах, было проведено исследование влияния температуры на электроокисление этанола, определение лимитирующего фактора этого процесса и энергии активации.

Энергия активации E_a может быть рассчитана согласно уравнению (1), как тангенс угла наклона зависимости $\ln i = f(1/T)$.

$$\partial \ln i_{пр} / \partial (1/T) = -E_a / R. \quad (1)$$

Для экспериментального определения энергии активации процесса электроокисления этилового спирта было проведено исследование на никель-вольфрамовом катализаторе в диапазоне температур от 40 до 70 °С. На рис. 1,б приведены вольт-амперометрические зависимости окисления этанола на полученном электролитическом сплаве никель—вольфрам в растворе 1 М КОН + 2 М С₂Н₅ОН при различных температурах. Как видно из рисунка, при повышении температуры предельный ток окисления этанола возрастает. Из экспериментальных зависимо-

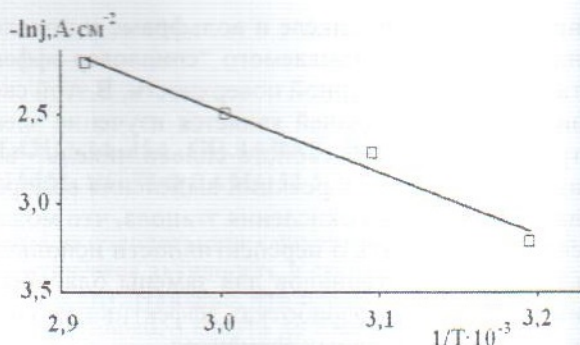


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость предельных токов окисления этанола от обратной температуры.

стей определены токи окисления этилового спирта для каждой из исследованных температур. Полулогарифмическая зависимость $\ln i_{пр} = f(1/T)$ представлена на рис. 2. Графический анализ зависимости позволил вычислить величину энергии активации, которая составила 29.2 кДж·моль⁻¹. Значение E_a подтверждает замедленность стадии доставки молекул этилового спирта к поверхности электрода.

ВЫВОДЫ. На основании проведенных исследований можно утверждать, что никель-вольфрамовые сплавы, полученные из цитратно-пирофосфатного электролита, являются весьма перспективным материалом в реакциях электрокаталитического анодного окисления этанола, поскольку они проявляют высокую электрокаталитическую активность в указанных выше реакциях и обладают высокой коррозионной стойкостью в щелочной среде. Электролитические сплавы Ni—W, благодаря своим эксплуатационно-функциональным свойствам, в будущем могут заменить дефицитные платиносодержащие катализаторы в водородно-кислородных и этанольно-воздушных топливных элементах.

Показана высокая электрокаталитическая активность и стабильность покрытий никель—вольфрам в процессах окисления этанола. Установлено низкое значение перенапряжения окисления этилового спирта на сплаве Ni—W (в 1 М КОН). Предельный ток окисления этанола возрастает с увеличением концентрации этилового спирта до 2 моль·л⁻¹, выше которой происходит изменение механизма образования предельного тока. Из температурной зависимости предельных анодных токов определена энергия активации процесса электроокисления этилового спирта на

никель-вольфрамовом катализаторе, которая составила $29.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту НФ50/017–2014. О.Л.Берсирова благодарна за финансовую поддержку программе Евросоюза Erasmus Mundus (BM4MID2011Bbb1811).

РЕЗЮМЕ. Для сплавів нікель—вольфрам, електроосаджених з полілігандних цитратно-пірофосфатних електролітів, показано їх високу електрокаталітичну активність і стабільність характеристик отриманих покриттів у процесах окиснення етанолу в 1 М КОН. Знайдено, що граничний струм окиснення етанолу зростає зі збільшенням концентрації етилового спирту до $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, вище якої, ймовірно, відбувається зміна механізму транспорту деполаризатора або продуктів реакції. Встановлено, що енергія активації дифузії процесу електроокиснення етилового спирту на нікель-вольфрамовому катализаторі складає $29.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

SUMMARY. For nickel—tungsten alloys, electrodeposited from polyligand citrate-pyrophosphate electrolytes, their high electrocatalytic activity and stability of parameters of coatings in the oxidation reactions of

ethanol in 1 M KOH have been shown. It was found that the limiting current of ethanol oxidation increases with increasing the concentration of ethanol to $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; higher concentration probably changes the mechanism of transport of depolarizer or reaction products. It was found that the diffusion activation energy of the process of electrooxidation of ethanol on nickel-tungsten catalyst is $29.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // Укр. хим. журн. -2013. -79. № 5–6. -С. 37–41.
2. Кублановский В.С., Берсірова О.Л., Японцева Ю.С., Громова В.А. // Физико-химическая механика материалов. -2010. -№ 7. -С. 343–348.
3. Tasic G.S., Lacnjevac U., Tasic M.M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2013. -38. № 11. -P. 4291–4297.
4. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. // Electrochim. Acta. -2000. -№ 20. -P. 3389–3396.
5. Juskenas R., Valsiunas I., Pakstas V. et al. // Appl. Surface Science. -2006. -253. № 3. -P. 1435–1442.
6. Tsyntsar N., Donten M., Sort J. et al. // Электронная обработка материалов. -2012. -48. № 6. -P. 13–44.
7. Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Yaponseva Yu.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. -2009. -45. № 5. -P. 588–594.
8. Заяц А.И. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. -Киев. 1958.
9. Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y. et al. // Plating and Surface Finishing. -2000. -87. -P. 148–152.

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

Поступила 04.08.2014

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОЛОВА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С использованием усовершенствованного кулонометрического метода проведен анализ оксидных пленок, электрохимически сформированных на олове в щелочной среде. Показано, что качественный и количественный состав пассивной пленки на олове в широком интервале потенциалов ее формирования E (от -0.4 до $+3.0$ В) соответствует стехиометрическому соотношению $\text{Sn(II)} : \text{Sn(IV)} = 1:1$ и определяется особенностями механизма анодного процесса, согласно которому термодинамически устойчивые конечные продукты электроокисления олова (SnO_3^{2-}) связываются интермедиатом (Sn^{2+}) и образуют на поверхности электрода тонкий слой нерастворимой соли SnSnO_3 . Высказанные предположения о природе пассивации олова косвенно подтверждены экспериментальными данными по кинетике каталитического разложения перекиси водорода на анодированных оловянных электродах.

ВВЕДЕНИЕ. Функционирование многих высокотехнологических устройств связано с использованием тонкопленочных материалов, в том числе и на основе оксидов благородных металлов. Оксидные пленки с полупроводниковыми свойствами могут выступать в качестве газочувствительных сенсоров, каталитически активных анодов и фотоактивных преобразователей солнечной энергии [1–3]. Качественный и количественный состав таких пленок и, соответственно, их свойства во многом зависят от способа получения.

Электрохимические методы формирования тонких наноразмерных оксидных пленок весьма перспективны, однако для эффективного управления процессом получения материалов с заданным набором свойств необходимо знать механизм анодных реакций, происходящих при электроокислении металлов.

Диоксид олова и композитные материалы на его основе все чаще находят применение в промышленности и в исследовательской практике [3, 5–7], но механизм электроокисления олова, особенно в транспассивной области потенциалов, остается спорным. Неоднозначность имеющих трактовок обусловлена отсутствием надежных сведений о составе поверхностных слоев, так как применение здесь реагентных аналитических методов оказалось непродуктивным. Это связано со сложным составом электрохимически полученных оксидов, который не сохраняется при переводе окисленного олова в растворимую форму, а также с малой (10–100 нм) толщиной по-

верхностных пленок. Поэтому для количественного анализа окисленных форм олова мы разработали и применили специальный кулонометрический метод.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного потенциометра Н-307/1. Скорость развертки потенциала при регистрации вольт-амперных кривых составляла 10 мВ/с. Все значения электродных потенциалов в статье приведены относительно нормального водородного электрода.

При изготовлении растворов применяли реактивы с маркой не ниже х.ч. и бидистиллированную воду. Чтобы избежать погрешностей при определении концентрации перекиси водорода, ее каталитическое разложение осуществляли в затемненной полиэтиленовой емкости. Концентрацию H_2O_2 определяли перманганатометрическим титрованием [4]. Исходная концентрация H_2O_2 во всех экспериментах составила 1.2 М.

Формирование пассивной пленки на поверхности оловянного электрода осуществляли анодной поляризацией в 0.5 М растворе КОН по методикам [6, 7]. Для установления содержания Sn(II) и Sn(IV) электрохимически сформированный оксидный слой на олове подвергали катодному восстановлению в среде, исключающей химическое растворение кислородных соединений олова. Такой средой являлся раствор, содержащий 0.01 моль/л KCl и буферные растворы: pH 7.0 и pH 5.0 — смесь 1/15 моль/л Na_2HPO_4 и 1/15 моль/л

KH_2PO_4 в соотношениях 61:39 и 1:99 соответственно; pH 3.5 — 0.025 моль/л $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (насыщенный раствор) [4].

Мы сочли целесообразным вместо предложенного в работе [5] гальваностатического режима восстановления олова применить потенциостатический, позволяющий разделить процессы $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$ и $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(0)}$. На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые, измеренные в буферированном растворе KCl на предварительно запассивированных оловянных электродах. Как видно, в области pH 2—5.5 на i, E -кривых (рис. 1, кривые 1 и 2) регистрируются два пика восстановления олова, которые четко соответствуют зонам переходов



на диаграмме Пурбе (рис. 2). Это указывает на присутствие в поверхностной пленке соединений как Sn(IV) , так и Sn(II) .

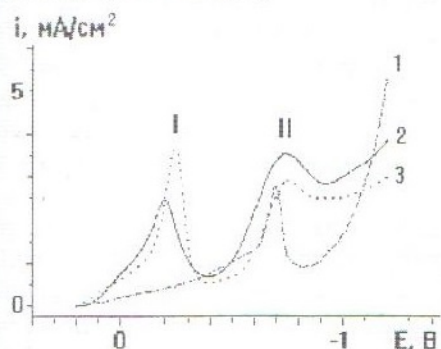


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления оксидов олова в буферированном растворе 0.01 M KCl со значением pH: 1 — 3.5; 2 — 5.0; 3 — 7.0.

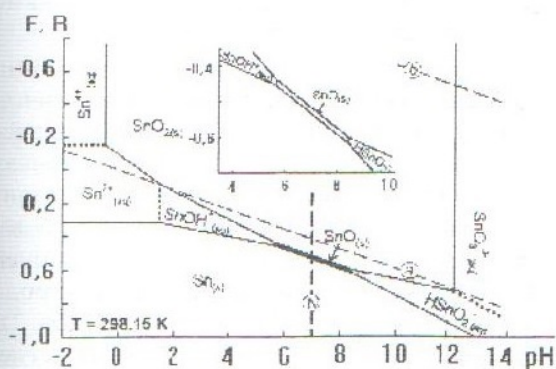


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для олова [9].

При переходе к pH 7 потенциалы процессов (1) и (2) становятся очень близкими (рис. 2), поэтому в таком растворе отдельных пиков, отвечающих этим процессам, не наблюдается (рис. 1, кривая 3). Однако восстановление Sn(IV) до металлического олова происходит, о чем свидетельствует равенство зарядов, полученных интегрированием соответствующих I, t -зависимостей, например для пленок, сформированных при $E = +3.0$ В (табл. 1):

$$Q(E = -0.7 \text{ В; pH } 7) = Q_1(E = -0.2 \text{ В; pH } 3.5) + Q_2(E = -0.7 \text{ В; pH } 3.5) = 282 \text{ мКл/см}^2.$$

Это подтверждает корректность принятых соотношений волн I и II на рис. 1. Восстанавливая оксидные пленки при потенциалах I и II (рис. 1), регистрировали изменения тока во времени. Соотношение $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ в оксидных пленках определяли по количествам электричества Q_1 и Q_2 , пошедшим на восстановление соответствующих форм окисленного олова (реакции (1) и (2)). В расчетах учитывали, что Q_2 включает не только количество электричества, необходимое для восстановления Sn(II) , присутствовавшего в пленке после ее формирования, но и образовавшегося при восстановлении Sn(IV) .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Данные кулонометрического анализа оксидных пленок на олове, сформированных при разных потенциалах, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что в указанных условиях электрохимической обработки оловянного электрода формируется оксидный слой, в котором соотношение $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ близко к 1, а содержание Sn(IV) колеблется в исследованном широком диапазоне анодных потенциалов в пределах от 41 до 59 % мол. Принято считать [3, 6], что формой существования Sn(IV) в анодно сформированной оксидной пленке на олове является SnO_2 . Если это утверждение справедливо, такие пленки ускоряют реакцию разложения перекиси водорода, поскольку, как известно [8], SnO_2 является ее катализатором. При этом величина каталитического эффекта должна пропорционально зависеть от содержания в пленке двуокиси олова. То есть скорость реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ на пленках, сформированных при 1.0 и при 3.0 В, когда мольная доля Sn(IV) в поверхностном слое составляет 41 и 59 % соответственно, должны отличаться не более чем

Т а б л и ц а 1

Результаты кулонометрического анализа оксидных пленок на олове и степень разложения в их присутствии перекиси водорода ($t = 40$ мин)

$E^*, \text{В}$	Q_1	Q_2	Sn(IV) : Sn(II), % мол.	$X,$ % H_2O_2
	мКл/см ²			
-0.3	2.9	5.8	50 : 50	1.8
0	2.5	5.6	45 : 55	2.0
+1.0	2.3	5.7	41 : 59	1.9
+3.0	10.3	17.6	59 : 41	17.5

* E — потенциал формирования оксидных пленок.

Т а б л и ц а 2

Результаты кулонометрического анализа оксидных пленок на олове, сформированных в режиме двухступенчатой пассивации

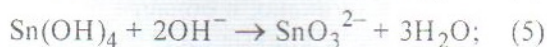
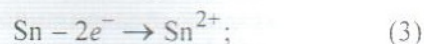
$E_1/E_2, \text{с}$	Sn(IV) : Sn(II)	SnO ₂
	% мол.	
40/20	46:54	8
30/30	36:64	28
20/40	27:73	46
10/50	9:91	82

на 50 %. А при переходе от пленок, полученных при $E = -0.3$ В, к пленкам, сформированным при $E = 1.0$ В, когда мольная доля Sn(IV) уменьшается с 50 до 41 %, скорость разложения перекиси водорода должна соответственно снижаться на 20 %.

Однако выполненные нами эксперименты по определению степени разложения H_2O_2 в присутствии анодированных при различных потенциалах образцов олова показали (табл. 1), что изменение динамики разложения H_2O_2 с изменением состава пленки имеет иной характер. При уменьшении содержания Sn(IV) степень разложения H_2O_2 практически не меняется и остается на уровне фоновой, а при увеличении содержания Sn(IV) с 41 до 59 % возрастает в 9.2 раза (табл. 1).

Поэтому мы рассмотрели принципиально иную, по сравнению с общепринятой, схему анодных процессов, которая позволяет объяснить наблюдаемые особенности свойств электрохимически сформированных поверхностных пленок на олове. Учитывая влияние среды (рН 13), в ко-

торой формируется пленка, а также стадийность процесса окисления олова, можно допустить, что при анодной поляризации электрода создаются условия для взаимодействия конечного термодинамически устойчивого продукта — станнат-аниона с интермедиатом Sn^{2+} , приводящего к образованию на поверхности электрода нерастворимого соединения SnSnO_3 :



Существование станната олова (II) допускается в работе [8], хотя в чистом виде он выделен не был. Если этот вывод правомерен, то необходимо говорить не о формировании на поверхности олова при анодной поляризации оксидной пленки, а об образовании солевой пленки из станната олова (II). При увеличении анодной поляризации за счет реакции (3) пленка SnSnO_3 насыщается соединениями Sn(II) и содержание Sn(IV) в ней закономерно падает. Но при переходе к потенциалам анодирования $E = 3.0$ В становится возможным окисление SnSnO_3 в SnO_2 , в результате чего содержание Sn(IV) в пленке превышает 50 %.

Исходя из данного предположения, расчет количества индивидуальных оксидов Sn(II) или Sn(IV), не связанного в станнат олова (II), мы проводили следующим образом. Если, например, исследуемый образец содержит 59 % мол. Sn(IV) и 41 % мол. Sn(II), то в виде соединения SnSnO_3 находятся 41 % мол. Sn(IV) и 41 % мол. Sn(II), а избыток Sn(IV) в оксидной пленке составляет 18 % мол.. Избыток Sn(IV) позиционируется нами с индивидуальным оксидом SnO_2 .

Чтобы проверить правильность высказанных соображений, мы исследовали каталитическое разложение перекиси водорода на электрохимически сформированных пассивных пленках на олове, в которых кулонометрический анализ показал различным содержанием диоксида олова. Пленки получали двухступенчатой пассивацией олова [7], варьируя время выдержки электрода при потенциалах -0.3 (E_1) и $+3.0$ (E_2) В (табл. 2).

На рис. 3 представлена зависимость степени разложения перекиси водорода от содержания диоксида олова в поверхностных пленках. Как

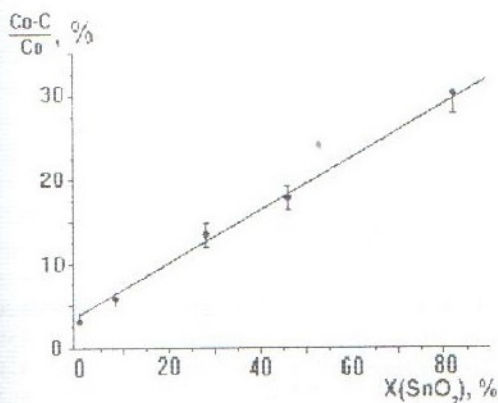


Рис. 3. Зависимость степени разложения H_2O_2 ($t=40$ мин) в присутствии анодированных оловянных электродов ($S=0.5 \text{ cm}^2$) от содержания в поверхностном слое двуокиси олова.

видно, процент разложившейся перекиси водорода линейно зависит от количества диоксида олова в пленке, что может свидетельствовать о корректности результатов кулонометрического анализа и косвенно подтверждать правильность высказанных соображений о механизме анодного окисления олова в щелочной среде.

РЕЗЮМЕ. З використанням вдосконаленого кулонометричного метода проведено аналіз оксидних плівок, що електрохімічно сформовані на олові в лужному середовищі. Показано, що якісний та кількісний склад пасивної плівки на олові в широкому інтервалі потенціалів її формування E (від -0.4 до $+3.0 \text{ В}$) відповідає стехіометричному співвідношенню $\text{Sn(II)} : \text{Sn(IV)} = 1:1$ та визначається особливостями механізму анодного процесу, згідно з яким термодинамічно стійкі кінцеві продукти електроокиснення олова (SnO_3^{2-}) зв'язуються інтермедіатом (Sn^{2+}) і утворюють на поверхні електрода тонкий шар нерозчинної солі SnSnO_3 . Висловлені припущення про природу па-

сивації олова непрямо підтверджені експериментальними даними по кінетиці каталітичного розкладу гідроген пероксиду на анодованих олов'яних електродах.

SUMMARY. An analysis of oxide films electrochemically formed on tin in an alkaline medium was conducted by using the improved coulometric method. It is shown that the qualitative and quantitative composition of the passive film on tin in a wide potential range of its formation E (from -0.4 to $+3.0 \text{ V}$) corresponds to the stoichiometrical ratio $\text{Sn(II)} : \text{Sn(IV)} = 1:1$ and is determined by properties of the mechanism of the anodic process, whereby thermodynamically stable end products of the electrooxidation of tin (SnO_3^{2-}) are bound by an intermediate (Sn^{2+}) and form a thin layer of an insoluble salt SnSnO_3 on the electrode surface. The assumptions about the nature of tin passivation are indirectly confirmed by the experimental data on the kinetics of catalytic decomposition of hydrogen peroxide on anodized tin electrodes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М. и др. // Журн. физ. химии. -1995. -69, № 6. -С. 1071—1075.
2. Панов Э.В., Генкина Е.А., Глушак Т.С. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Хімія. -2005. -№ 648. вип. 12(35). -С. 184—186.
3. Головкин Д.А., Беляновская Е.А., Данилов Ф.И. // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -№ 1. -С. 124—127.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М: Химия, 1971.
5. Виткин А.И. Производство электролитически луженой жести. - М.: Металлургиздат, 1959.
6. Беляновська О.А. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ. 2002
7. Варгальок В.Ф., Плясовская Е.А. // Вісн. націон. техн. ун-ту "ХПІ". -2008. -№ 32. -С. 123—128.
8. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. -М.: Наука. 1975.
9. Palazhenko O. Pourbaix diagrams at elevated temperatures: a study of Zn and Sn. -Ontario: Science University of Ontario Institute of Technology. 2012.

Днепропетровский национальный университет
им. Олеся Гончара

Поступила 17.06.2014

УДК 678:661.183.7:544.773.433

О.В.Слисенко, И.Н.Бей, В.Л.Будзинская, Е.В.Лебедев

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИОФИЛЬНЫХ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

Леофильные органо-неорганические ПААМ/SiO₂-композиты получены совмешением процессов свободно-радикальной полимеризации ААМ и каталитической конденсации кремнезема (SiO₂). Методом ИК-спектроскопии установлены особенности формирования сетчатой структуры гибридных систем, а также уменьшение количества водородных связей в ПААМ с ростом содержания SiO₂ вследствие образования смешанной органо-неорганической фазы, что подтверждено методом ДСК. Результатом структурирования гибридных композитов на молекулярном и наноуровне, а также межкомпонентного взаимодействия посредством водородных связей являются улучшенные термостойкость и гидрофильность гибридных образцов.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы создание композиционных полимерных гидрогелей с улучшенными механическими и сорбционными характеристиками — одно из активно развивающихся направлений полимерной науки. Разработан ряд методов получения прочных композиционных гидрогелей (КГ), заключающихся во введении полимерных частиц [1, 2], наноструктурированных минералов [3, 4] и углеродных нанотрубок [5] в полимер или мономер с последующей их сшивкой с образованием (полу)взаимопроникающих (пВПС/ВПС) полимерных сеток [6, 7] или так называемых двойных сетчатых (double-network) структур [8]. Таким образом был получен широкий спектр разнообразных КГ с различной фазовой структурой — от образования структур типа полимерная матрица — нано- или микроразмерные включения до КГ с двойной фазовой непрерывностью. Стабилизация структуры гидрогелей происходит за счет образования водородных связей и взаимопроникновения макромолекулярных цепей в пВПС/ВПС. В гидрогелях, построенных по типу ВПС, эффект взаимопроникновения полимерных цепей, как правило, дополняется физическими взаимодействиями полярных групп, что создает новые возможности управления свойствами композиционных материалов.

С целью улучшения прочности, твердости, термостойкости и других свойств органических гидрогелей в их состав вводят неорганические компоненты. Способы введения условно можно

разделить на 2 группы: сшивка водорастворимых полимеров или мономеров в растворе с предварительно введенными неорганическими нано- или микрочастицами [3, 9]; введение в раствор мономера или полимера предшественников неорганического компонента и проведение последовательной или одновременной сшивки органической и неорганической фаз [8, 10].

Регулировать свойства КГ можно, изменяя состав/структуру органической полимерной и неорганической составляющих, причем неорганический дисперсный компонент может выполнять армирующую функцию, обеспечивая композитам повышенные физико-механические характеристики и стойкость к образованию трещин. В работах Харагучи [3, 10] органо-неорганические КГ синтезировали введением монтмориллонита (ММ) в водный раствор N,N-диметил-акриламида (ДМААМ) с последующей полимеризацией акрилатного компонента. Полученные гели ДМААМ—ММ характеризовались высокими значениями удлинения при разрыве ($\epsilon_p > 1500\%$), по сравнению с ненаполненным гелем поли-ДМААМ. Установлена прямая зависимость роста модуля упругости и предела прочности при разрыве от содержания ММ. Исследование полиамфолитных гидрогелей на основе акриловой кислоты, ММ и акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида, полученных авторами работы [11], показало заметное влияние рН и ионной силы среды на степень набухания полученных КГ.

Свободно-радикальной полимеризацией акрилаида (ААМ), ДМААМ и N-изопропилакрилаида (ИПААМ) в водной дисперсии наночастиц лапонита получали нанокомпозитные гидрогели [12]. Введение мономеров ДМААМ и ИПААМ в структуру органической полимерной составляющей позволило значительно повысить модуль упругости по сравнению с гидрогелем на основе ААМ вследствие значительного роста эффективной плотности сшивки в КГ. При этом особенности химического строения данных матриц нанокомпозитных гидрогелей приводит к их нестабильности в разбавленных водных растворах ацетона или полиэтиленгликоля.

Прозрачные и прочные полимерные нанокомпозиты как потенциальные материалы для контактных линз и офтальмологических имплантатов синтезированы *in situ* сополимеризацией 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой (АМПС) и акриловой кислот в водной дисперсии лапонита [9]. Для полученных систем характерно значительное повышение прочности (до 0.19 МПа) и удлинения (до 1780 %) при разрыве по сравнению с гелем на основе АМПС. Установлено, что взаимодействие карбоксильных и сульфогрупп влияет на стабильность дисперсной составляющей в полученных системах.

Популярным направлением в последние годы стала разработка кремнезем-содержащих гидрогелей со структурой ВПС. Получены КГ на основе полиакрилаида (ПААМ), альгината натрия (АН) и кремнезема с содержанием последнего до 10 % мас. [13]. Введение кремнезема в матрицу ПААМ/АН позволило повысить прочность при разрыве в 3 раза и модуль Юнга в 7 раз.

Несмотря на интенсивные исследования материалов данного типа только незначительная часть работ посвящена изучению влияния структурных особенностей КГ и взаимного влияния компонентов (взаимодействия между ними) на конечные свойства полученных материалов. Поэтому цель данной работы — синтез высокогидрофильных органо-неорганических гидрогелей с двойной сетчатой структурой (рис. 1) на основе сшитого ПААМ и кремнеземной сетки, образующейся при конденсации из силиката натрия, методом *in situ*, а также исследование закономерностей влияния компонентов различной природы на их структуру, теплофизические, термические свойства и гидрофильность гидрогелей.

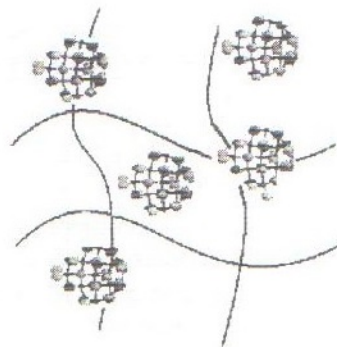


Рис. 1. Схема double-network структуры органо-неорганического гидрогеля ПААМ/SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Органо-неорганический гидрогель ПААМ/SiO₂ синтезировали, совмещая процессы свободно-радикальной полимеризации ААМ и сшивающего агента N,N-метилден-бис(акриламид) (БААМ) и каталитической конденсации кремнезема (SiO₂). Инициатором реакции радикальной полимеризации был персульфат аммония (ПСА), промотором инициатора — N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД). К водному раствору ААМ последовательно добавляли растворы БААМ и ПСА, после чего полученную смесь вводили в 20 %-й раствор силиката натрия (SiO₂/Na₂O = 2.85 ± 0.05 мол.). Одновременную полимеризацию ААМ/БААМ и конденсацию SiO₂ (ионы NH₄⁺ выступают инициаторами конденсации SiO₂) проводили в течение 5 ч при температуре 70–80 °С. Получены КГ с содержанием SiO₂ 5, 15, 25 и 35 % мас. Для удаления непрореагировавших мономеров гидрогели промывали дистиллированной водой.

ИК-спектральный анализ гидрогелей выполняли с помощью ИК-спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS с Фурье-преобразованием в области волновых чисел 4000–600 см⁻¹, с разрешением 2 см⁻¹. Измельченный порошок высушенных образцов запрессовывали в таблетки с KBr. Термическую стабильность систем изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на оборудовании TA Instruments TGA Q-500 при скорости линейного нагрева 20 °С/мин в диапазоне температур 25–800 °С в атмосфере N₂. Теплофизические свойства образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра TA Instruments DSC Q2000 в атмосфере N₂ в температурном интервале от 25 до 200 °С со скоростью

тью нагрева 20 °С/мин. Степень набухания (q) образцов в воде определяли весовым методом и рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m_H - m_0}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где m_0 — масса сухого полимера; m_H — масса равновесно набухшего геля. Образцы выдерживали при комнатной температуре 20 ± 1 °С в воде до достижения равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Формирование сеток компонентов в гидрогелях в результате полимеризации ААМ и поликонденсации SiO_2 подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 2). О завершении процесса полимеризации и формировании сетчатой структуры ПААМ свидетельствует отсутствие на спектрах ПААМ полос 3080 и 2975 см^{-1} , характеризующих колебания С–Н-связей ненасыщенных групп $=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{CH}$. В ИК-спектрах исследованных об-

разцов ПААМ/ SiO_2 установлено наличие полос поглощения, характерных для акриламидных фрагментов макроцепей полимера: полоса 3420–3426 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$), 3190–3194 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}$), 2923–2928 см^{-1} (νCH), 1613–1619 см^{-1} (δNH), 1665–1667 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{C=O}$) и 1406–1410 см^{-1} (νCN) [14]. О присутствии в структуре композитов адсорбированной воды свидетельствуют полосы поглощения при 3300 и 1640 см^{-1} .

Введение неорганической составляющей в ПААМ (15 % мас.), приводит к появлению типичных полос поглощения силикагеля. Во-первых, в области 1370–870 см^{-1} отмечено появление интенсивной широкой полосы с максимумом при 1100 см^{-1} , являющейся результатом суперпозиции полос поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связи Si–O–Si. Во-вторых, появление полосы $\nu(\text{O–Si–O})$ с максимумом при 789–794 см^{-1} обусловлено поглощением трехмерной кремнийкислородной сетчатой структурой неорганической составляющей [15]. Таким образом, в процессе синтеза образцов композитов сформированы две сетчатые структуры: органическая — ПААМ и неорганическая на основе SiO_2 .

Взаимодействие между органической и неорганической полимерными сетками было установлено по данным ИК-спектрометрии. Как видно из представленных спектров композитных гидрогелей, при увеличении содержания SiO_2 до 35 и 25 % мас. наблюдается сдвиг полос $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ на 25 и полосы $\nu_{\text{s}}\text{C=O}$ на 9–11 см^{-1} в высокочастотную область спектра. Такое смещение полос происходит за счет ослабления и разрыва внутримолекулярных водородных связей сетки ПААМ в результате разделения макроцепей полимера неорганической сеткой, образующейся из SiO_2 . Основываясь на полученных данных, можно утверждать, что в композитах ПААМ/ SiO_2 содержится меньшее количество акриламидных групп, ассоциированных Н-связями в результате как разрыва/ослабления внутримолекулярных водородных связей между амидными группами ПААМ при образовании неорганической сетки, так и образования водородных связей между акриламидными группами и молекулами воды или силанольными группами неорганической составляющей в структуре гибридных гидрогелей.

Результаты исследования термических сво-

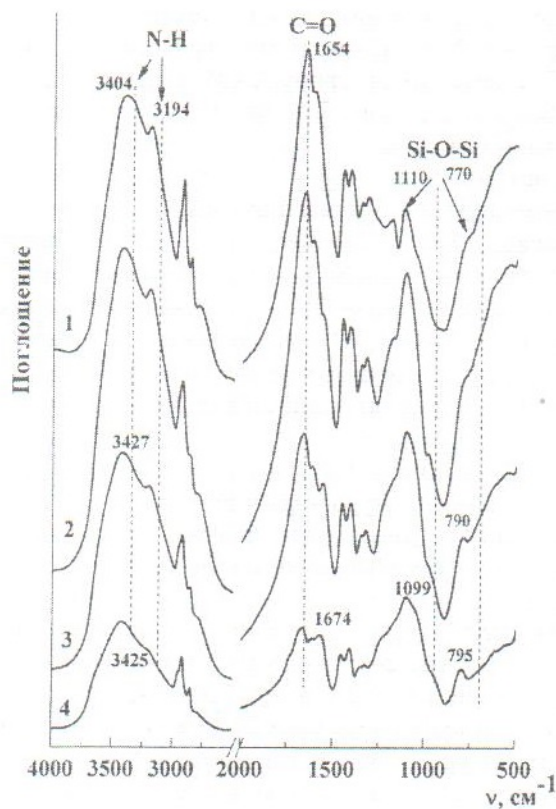


Рис. 2. ИК-спектры органо-неорганических гибридных гидрогелей состава ПААМ/ SiO_2 с различным содержанием SiO_2 , % мас.: 0 (1), 15 (2), 25 (3) и 35 (4).

Т а б л и ц а 1

Данные термогравиметрического анализа наноструктурированных ПААМ/SiO₂ гидрогелей

Образец	$T_{\partial 1(\text{нач})} / T_{\partial 1(\text{макс})}$	Δm_1	$T_{\partial 2(\text{нач})} / T_{\partial 2(\text{макс})}$	Δm_2	$T_{\partial 3(\text{нач})} / T_{\partial 3(\text{макс})}$	Δm_3	$T_{\partial 4(\text{нач})} / T_{\partial 4(\text{макс})}$	Δm_4
ПААМ	217/230	12.0	298/308	26.5	388/406	51.5	—	—
ПААМ/SiO ₂ (85/15)	213/224	10.8	291/309	27.5	383/410	55.4	—	—
ПААМ/SiO ₂ (75/25)	208/211	7.7	273/280	19.0	317/335	28.7	418/422	49.0
ПААМ/SiO ₂ (65/35)	232/234	11.5	295/301	18.6	372/375	27.8	440/445	40.6
SiO ₂	113	4	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и я. $T_{\partial i(\text{нач})}$ — температура начала деструкции; $T_{\partial i(\text{макс})}$ — температура максимальной деструкции; Δm_i (% мас.) — потеря массы при $T_{\partial i(\text{макс})}$.

йств полученных композитных гидрогелей представлены в табл. 1. Термическая деструкция наноструктурированных композитов ПААМ/SiO₂ в зависимости от содержания неорганической составляющей, происходит в 3–4 стадии. Первая стадия потери массы образцами связана с удалением влаги, адсорбированной образцом гибридного композита [16]. Вторая стадия с температурой максимальной деструкции ($T_{\partial(\text{макс})}$) 280–308 °С указывает на деструкцию амидных связей в органической сетке [17]. В температурном интервале 317–410 °С, отнесенном к третьей стадии деструкции, происходит разрушение углеводородных цепей ПААМ и межмолекулярных сшивок. Для образцов, содержащих 25 и 35 % мас. SiO₂, идентифицирована четвертая стадия термодеструкции с $T_{\partial(\text{макс})}$ при 422 и 445 °С соответственно, появление которой обусловлено глубоким разложением органической ПААМ-составляющей, находящейся во взаимодействии (посредством водородных связей) с термически более стойким неорганическим компонентом, то есть макроцепей ПААМ в смешанной органо-неорганической фазе.

Также необходимо отметить аддитивное снижение потери массы образцами при возрастании содержания неорганической составляющей в температурном интервале 1 и 2 стадий деструкции. При этом для интервала разложения, характеризующего разрушение макроцепей ПААМ и межмолекулярных сшивок, наблюдаются значительно меньшие экспериментальные значения Δm_i по сравнению с теоретическими. Данный факт мо-

Т а б л и ц а 2

Теплофизические свойства композитов ПААМ/SiO₂

Образец	$T_{\text{ст}}$	$T_{\text{ст(нач)}}$	$T_{\text{ст(кон)}}$	ΔC_p	$\Delta C_{p-\text{адд}}$	ΔH , Вт/г
	°С			Дж/г·К		
ПААМ	92	80	107	0.338	0.338	0.113
ПААМ/SiO ₂ (85/15)	79	70	94	0.330	0.287	0.110
ПААМ/SiO ₂ (75/25)	81	70	98	0.280	0.254	0.094
ПААМ/SiO ₂ (65/35)	58	54	60	0.097	0.220	0.032

жет быть объяснен возрастанием содержания ПААМ в смешанной ПААМ/SiO₂ фазе на границе раздела органической и неорганической фаз.

Исследование совместимости ПААМ и SiO₂ в дегидратированных композитных гидрогелях изучали методом ДСК. Основные теплофизические характеристики индивидуального ПААМ и органо-неорганических гибридных композитов представлены в табл. 2.

На основании представленных результатов экспериментальных исследований было отмечено уменьшение температуры стеклования макроцепей ПААМ ($T_{\text{ст}}$) в составе гибридных композитов с ростом содержания неорганического компонента по сравнению с индивидуальным сетчатым ПААМ ($T_{\text{ст}} = 92$ °С), что свидетельствует о дезорганизации сетки водородных связей в ПААМ в процессе полимеризации (поликонденсации) органической и неорганической пространственной сеток и формирования “двойной сетчатой” структуры гидрогеля. При этом неаддитивное уменьшение теплоемкости гибридных композитов ПААМ/SiO₂ свидетельствует об уве-

личении сегментальной подвижности макроцепей ПААМ вследствие образования смешанной фазы ПААМ/SiO₂, водородные связи между которыми имеют меньшую энергию в сравнении с водородными связями между макроцепями ПААМ.

Кривые зависимости степени набухания (w , % мас.) от времени, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что введение неорганического компонента в ПААМ позволило значи-

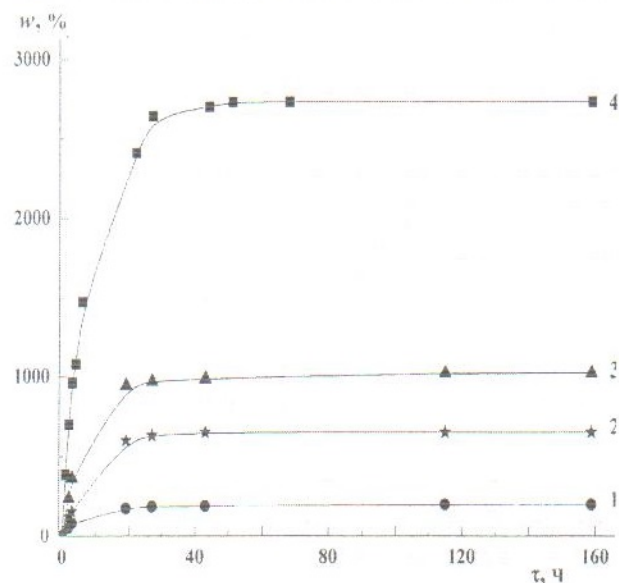


Рис. 3. Водопоглощение ПААМ/SiO₂ образцов с содержанием SiO₂: 0 (1), 15 (2), 25 (3), 35 (4) % мас.

тельно повысить водопоглощение композитов ПААМ/SiO₂. Это объясняется разрыхлением структуры таких гибридных систем в результате сочетания следующих факторов: образования органической и неорганической сеток, что, при близком соотношении компонентов, приводит к формированию значительной доли смешанной органо-неорганической фазы и высокой гидрофильности обеих органической и неорганической сеток, способных к высокой степени абсорбции молекул воды, с образованием мостиковых групп (H₂O)_m различной длины между фрагментами сеток и в индивидуальных органической и неорганической фазах, и в смешанной ПААМ/SiO₂ фазе.

Таким образом, высокая гидрофильность составляющих гибридных систем и структурирование органической и неорганической сеток на молекулярном и наноуровне обеспечивает вы-

сокую степень разрыва внутри- и межмолекулярных N—H...O=C связей для образования водородных связей с молекулами воды [18], результатом чего является высокая степень набухания образцов гибридных композитов, достигающая 2700 %.

ВЫВОДЫ. *In situ* полимеризацией ААМ и SiO₂ синтезированы лиофильные органо-неорганические ПААМ/SiO₂ композиты, имеющие двойную сетчатую структуру. Методом ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждены особенности формирования сетчатой структуры гибридных систем и уменьшение количества водородных связей в ПААМ с ростом содержания SiO₂ вследствие образования смешанной органо-неорганической фазы. Результатом структурирования гибридных композитов на молекулярном и наноуровне и межкомпонентного взаимодействия посредством водородных связей является улучшенная термостойкость и гидрофильность гибридных образцов. Степень водопоглощения полученных гидрогелей зависит от состава и может достигать 2700 %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины “Теплофизические исследования и анализ” в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методами ТГА и ДСК.

РЕЗЮМЕ. Ліофільні органо-неорганічні ПААМ/SiO₂-композити отримано суміщенням процесів вільно-радикальної полімеризації ААМ і каталітичної конденсації кремнезему (SiO₂). Методом ІЧ-спектроскопії встановлено особливості формування сітчастої структури гібридних систем, а також зменшення кількості водневих зв'язків у ПААМ із зростанням вмісту SiO₂ внаслідок утворення змішаної органо-неорганічної фази, що підтверджено методом ДСК. Результатом структуривання гібридних композитів на молекулярному і нанорівні, а також міжкомпонентної взаємодії через водневі зв'язки є покращені термостійкість і гідрофільність гібридних зразків.

SUMMARY. A novel double-network (DN) nano-scaled hydrogels consisting of organic PAAm network and inorganic siloxane network were synthesized by one-pot *in situ* polymerization. Spectral studies indicate a formation of DN structure of obtained composite hydrogels. Detailed study of the composites showed

well-defined structurizing of hybrid hydrogels on molecular and nanolevel as well as intra- and intercomponent interactions via H-bonding. Nanostructurization have a great impact on final properties of the composite hydrogels. Prepared materials are characterized by improved thermal stability and swelling ratio. Swelling degree of hybrid composite hydrogels depends on components ratio and reaches 2700 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang T., Xu H.G., Jiao K.X. et al. // Adv. Materials. -2007. -19. № 12. -P. 1622—1626.
2. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N. et al. // Macromol. Rapid Communications. -2005. -26, № 16. -P. 1346—1350.
3. Haraguchi K., Takehisa T. // Adv. Materials. -2002. -14. № 16. -P. 1120—1124.
4. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H. et al. // Polymer. -2008. -49. № 17. -P. 3785—3794.
5. Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C. et al. // Materials. Lett. -2007. -61. № 8—9. -P. 1704—1706.
6. Lee W.F., Chen Y.J. // J. Appl. Polym. Sci. -2001. -82. № 10. -P. 2487—2496.
7. Yin L.C., Fei L.K., Cui F.Y. et al. // Biomaterials. -2007. -28. № 6. -P. 1258—1266.
8. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. et al. // Adv. Materials. -2003. -15. № 14. -P. 1155—1158.
9. Chen P., Xu S., Wu R. et al. // Appl. Clay Sci. -2013. -72. -P. 196—200.
10. Haraguchi K., Farnworth R., Ohbayashi A. et al. // Macromolecules. -2003. -36. № 15. -P. 5732—5741.
11. Xu K., Wang J., Xiang Sh. et al. // Compos. Sci. Techn. -2007. -67. № 15—16. -P. 3480—3486.
12. Abdurrahmanoglu S., Can V., Okay O. // J. Appl. Polym. Sci. -2008. -109. № 5. -P. 3714—3724.
13. Xu X., Lii S., Gao C. et al. // Chem. Eng. J. -2014. -240. -P. 331—337.
14. Magalhaes A.S.G., Neto M.P.A., Bezerra M.N. et al. // Quim. Nova. -2012. -35, № 7. -P. 1464—1467.
15. Chen Y., Chen Q., Song L. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. -2009. -122. -P. 7—12.
16. Jaiswal M., Lale S., Ramesh N.G. et al. // React. Funct. Polym. -2013. -73. -P. 1493—1499.
17. Biswal D.R., Singh R.P. // Carbohydrate Polymers. -2004. -57. № 4. -P. 379—387.
18. Alam M.A., Takafuji M., Ihara H. // J. Colloid Interf. Sci. -2013. -405. -P. 109—117.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 06.10.2014

И.М.Ткаченко, Я.Л.Кобзарь, О.В.Шекера, В.В.Шевченко

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ С ФРАГМЕНТОМ ТЕТРАФТОР-1,4-ДИФЕНОКСИБЕНЗОЛА И РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ГРУПП

Разработаны методы синтеза новых бифункциональных ароматических фторированных в ядро мономеров, содержащих фрагмент тетрафтор-1,4-дифеноксibenзола и ацетильные, фторфенилметанонные, гидроксильные, эпоксидные, бромметиленовые или азидные группы. Строение полученных мономеров подтверждено методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР и ИК-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Среди термостойких полимеров с широким спектром их применения особое место занимают фторированные в ядро полимеры [1]. Большинство из них в качестве перфторированных фрагментов содержат ядра гексафторбензола (ГФБ) или декафторбифенила (ДФБ) [1, 2]. Нами была показана возможность одновременного сочетания в полимерной цепи перфторированных моно- и бифениленовых фрагментов [3]. Но если индивидуальный ДФБ часто используется как мономер для синтеза фторированных в ядро полиарилловых эфиров (ФПАЭ), то применение для этой цели ГФБ не столь эффективно, поскольку полимеры на его основе имеют невысокую молекулярную массу и низкую термостабильность [1]. Поэтому ФПАЭ, содержащие в своем составе фрагменты ГФБ, синтезируют в основном из биядерных мономеров, два ядра ГФБ которых разделены различными группами (сульфидная, сульфоновая, карбонильная и др.) и фрагментами (пропеновые, оксадиазольные и др.) [1, 4]. При таком строении мономеров атомы фтора фрагментов ГФБ, как правило, в *пара*-положении и выступают в качестве реакционноспособных центров в реакции роста цепи с гидроксилсодержащими реагентами.

Другим направлением является синтез мономеров, в которых центральное ядро ГФБ отделено от реакционноспособных групп ароматическими, гетероциклическими и другими фрагментами [3, 5–13]. Такой дизайн мономеров позволяет изменять природу реакционноспособных групп и тем самым расширять области применения таких мономеров для синтеза не только ФПАЭ, но и других классов полимеров. А в зависимости от строения разделяющих фрагментов открываются возможности функционализа-

ции по этим фрагментам как исходных мономеров, так и полимеров на их основе.

С этой точки зрения интересны мономеры, центральное ядро ГФБ которых отделено от реакционноспособных групп фениленоксидными фрагментами [3, 6–13], наличие которых позволяет проводить дальнейшую функционализацию мономеров [3, 5, 7]. В литературе описаны мономеры такого типа с концевыми гидроксильными [3, 6–8], карбоксильными [9], аминными [10, 11], альдегидными [12], нитрильными [12] и другими группами [6, 13, 14]. Однако синтез указанных мономеров основывается, за некоторым исключением [6, 9], на взаимодействии непосредственно ГФБ с производными фенола, содержащими в своем составе указанные группы. Такой подход ограничен и выбором производных фенола, и часто протекающими побочными реакциями при синтезе, что негативно сказывается на выходах конечных соединений [10, 15]. Поэтому с целью расширения спектра мономеров указанного строения представляет интерес использование для синтеза непосредственно тетрафтор-1,4-дифеноксibenзол-содержащих соединений.

Цель данной работы — разработка способов синтеза новых мономеров, содержащих реакционноспособные ацетильные, фторфенилметанонные, спиртовые гидроксильные, эпоксидные, бромметиленовые или азидные группы с применением тетрафтор-1,4-дифеноксibenзола и его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дифеноксibenзол (1) получили согласно работе [16], 4-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-формилфеноксифенокс)]бензальдегид (4) — [12], 1,2,3,4-тетрафтор-3,6-бис[4-(проп-2-ен-1-илокси)фенокс]бензол (6) — [6], а 2,3,5,6-тетрафтор-1,

4-бис(4-метилфенокси)бензол (8) синтезировали в соответствии с методикой [9]. Хлористый ацетил, 4-фторбензоил хлорид, AlCl_3 , NaBH_4 , *мета*-хлорпербензойная кислота, N-бромсукцинимид, NaN_3 , (Acros Organics) применяли без дополнительной очистки. Перекись бензоила (Acros Organics) перед применением перекристаллизовывали из смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. Дихлорметан, дихлорэтан, тетрахлорметан, гексан, декан, этанол, этилацетат, диэтиловый эфир и диметилформамид очищали известными методами.

1-{4-[4-(4-Ацетилфенокси)-2,3,5,6-тетрафторфенокси]фенил}этан-1-он (2). К суспензии 1 г (7.5 ммоль) AlCl_3 в 10 мл дихлорэтана при охлаждении льдом прикапывали 0.49 г (6.28 ммоль) хлористого ацетила. После этого в реакционную смесь вносили 1 г (2.99 ммоль) соединения 1 и поднимали температуру реакции до 45 °С. При указанной температуре реакцию вели 6 ч. После окончания реакции смесь высаждали в воду со льдом, добавляли 10 мл концентрированной HCl и перемешивали 30 мин. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, гексаном и перекристаллизовывали из декана. Выход 60 %. $T_{\text{пл}}$ 184–186 °С. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.59 (с, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.39 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph), 8.04 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: -155.15 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 995, 1007 (C–F), 1211 (Ph–O–Ph), 1360 (CH_3), 1499, 1597 (Ph), 1680 (C=O).

(4-Фторфенил) (4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[4-(4-фторбензоил)фенокси]фенокси}фенил) метанол (3). Этот мономер получали аналогично соединению 2 с использованием 4-фторбензоил хлорида вместо ацетилхлорида как ацилирующего агента. Выход 50 %. $T_{\text{пл}} = 234\text{--}236$ °С. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7.12 (д, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.19 (т, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.85 (д, 8H, $J=7.8$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: -154.24 (с, 4F, Ph), -106.91 (с, 2F, Ph). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 991, 1015 (C–F), 1219 (Ph–O–Ph), 1516, 1603 (Ph), 1651 (C=O).

(4-{2,3,5,6-Тетрафтор-4-[4-(гидроксиметил)фенокси]фенокси}фенил) метанол (5). К раствору 1 г (2.56 ммоль) соединения 4 в 10 мл этанола порциями вносили 0.24 г (6.41 ммоль) NaBH_4 при охлаждении реакционной смеси ледяной водой. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем добавляли 1 N раствор HCl до прекращения выделения водо-

рода. Продукт экстрагировали этилацетатом. Органический слой промывали водным раствором соли, водой, сушили над MgSO_4 . После удаления этилацетата получали диол 5 в виде порошка. Выход 85 %. $T_{\text{пл}}$ 174–176 °С. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 4.48 (д, 4H, $J=5.5$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 4.48 (т, 2H, $J=5.5$ Гц, $-\text{OH}$), 7.16 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph), 7.33 (д, 4H, $J=8.2$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: -154.43 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 999 (C–F), 1219 (Ph–O–Ph), 1508, 1607 (Ph), 2880–3060 (CH), 3150–3600 (OH).

2-(4-{2,3,5,6-Тетрафтор-4-[4-(оксиран-2-илметокси)фенокси]фенокси}феноксиметил)оксиран (7). 1.21 г *мета*-хлорпербензойной кислоты (4.93 ммоль) растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и к охлажденному до 0 °С раствору по каплям добавляли 1 г соединения 6 в 5 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Выпавший во время реакции осадок отфильтровывали, а раствор промывали 80 мл 30 %-м водным раствором NaOH для полного удаления 3-хлорбензойной кислоты. Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (15 мл), затем органические слои CH_2Cl_2 объединяли и промывали водным раствором соли, сушили над MgSO_4 . Полученный после упаривания CH_2Cl_2 продукт растворяли в этилацетате и высаждали в холодный диэтиловый эфир. Мономер 7 в виде белого порошка отфильтровывали и сушили. Выход 65 %. $T_{\text{пл}}$ 149–152 °С. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2.75 (дд, 2H, $J=5.0, 2.7$ Гц, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 2.90 (т, 2H, $J=4.4$ Гц, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 3.32–3.35 (м, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{O}-$ эпокси), 3.92 (дд, 2H, $J=6.0, 11.0$ Гц, $-\text{OCH}_2-$), 4.20 (дд, 2H, $J=2.7, 11.0$ Гц, $-\text{OCH}_2-$), 6.88 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph), 6.94 (д, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: -154.82 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 870 (оксиран), 993, 1005 (C–F), 1245 (Ph–O–Ph), 1495, 1599 (Ph), 2835–3100 (CH).

1,4-бис[4-(Бромметил)фенокси]-2,3,5,6-тетрафторбензол (9). К раствору 7.8 г (21.5 ммоль) соединения 8 и 0.1 г (0.43 ммоль) перекиси бензоила в 92 мл CCl_4 при кипячении порциями вносили 8.4 г (47.3 ммоль) N-бромсукцинимид. После чего реакционную смесь кипятили еще 8 ч. Затем образующийся сукцинимид и выпавший при охлаждении продукт 9 отфильтровывали. Полученный осадок хорошо промывали водой для удаления сукцинимид. Конечный продукт перекристаллизовывали из небольшого количе-

ства диметилформаида. Выход 60 %. $T_{пл}$ 206—208 °С. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.75 (с, 4H, $-CH_2-$), 7.23 (д, 4H, $J=7.8$ Гц, Ph), 7.50 (д, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: -154.71 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 843 (C-Br), 988, 1001 (C-F), 1223 (Ph-O-Ph), 1499, 1603 (Ph), 2850—3100 (CH).

1,4-бис[4-(Азидометил) фенокси]-2,3,5,6-тетрафторбензол (10). Смесь 1 г (1.9 ммоль) соединения 9 и 0.26 г (4 ммоль) NaN_3 в 7.1 мл диметил-

ствляли функционализацией непосредственно 2,3,5,6-тетрафтор-1,4-дифеноксибензола (1) или его производных.

Разработанный нами способ синтеза новых мономеров, содержащих ацетильные и фторбензолметановые фрагменты соответственно (соединения 2 и 3), основывается на реакции ацилирования соединения 1 ацетилхлоридом или 4-фторбензоилхлоридом по Фриделю-Крафтсу (см. схему 1).

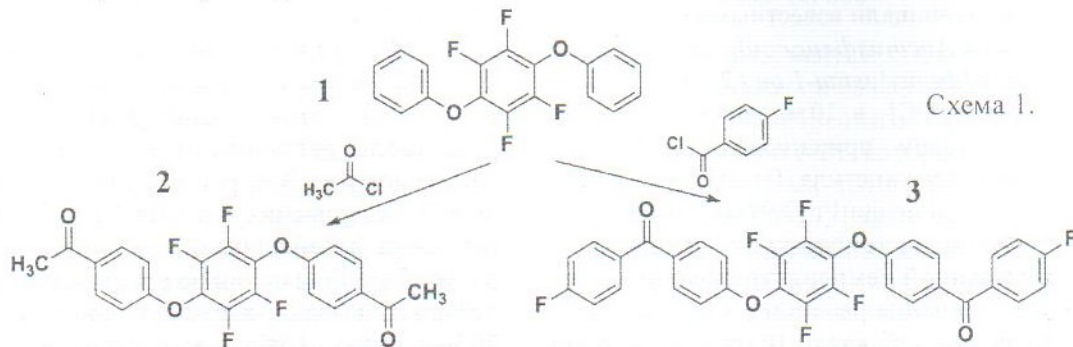


Схема 1.

формаида перемешивали при 90 °С в течение 20 ч. Затем раствор охлаждали и высаждали в воду и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой промывали водным раствором соли, водой, сушили над $MgSO_4$. После отгонки диэтилового эфира получали диазид 6 в виде порошка. Выход 55 %. $T_{пл}$ 83—85 °С. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.47 (с, 4H, $-CH_2-$), 7.27 (д, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph), 7.43 (д, 4H, $J=8.3$ Гц, Ph). ^{19}F ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: -155.07 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 986, 1016 (C-F), 1217 (Ph-O-Ph), 1504, 1608 (Ph), 2127 (N_3), 2850—3050 (CH).

Спектры 1H (500 МГц) ЯМР сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500, а спектры ^{19}F ЯМР (188.14 МГц) — на Bruker 200 в $CDCl_3$ или ДМСО- d_6 . Химические сдвиги 1H ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в $CDCl_3$ ($\delta=7.25$) или диметилсульфоксида в ДМСО- d_6 ($\delta=2.49$), сдвиги ^{19}F ЯМР спектров — относительно $CFCl_3$ или гексафторбензола. ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Tensor 37 в области поглощения 600—4000 cm^{-1} в таблетках KBr.

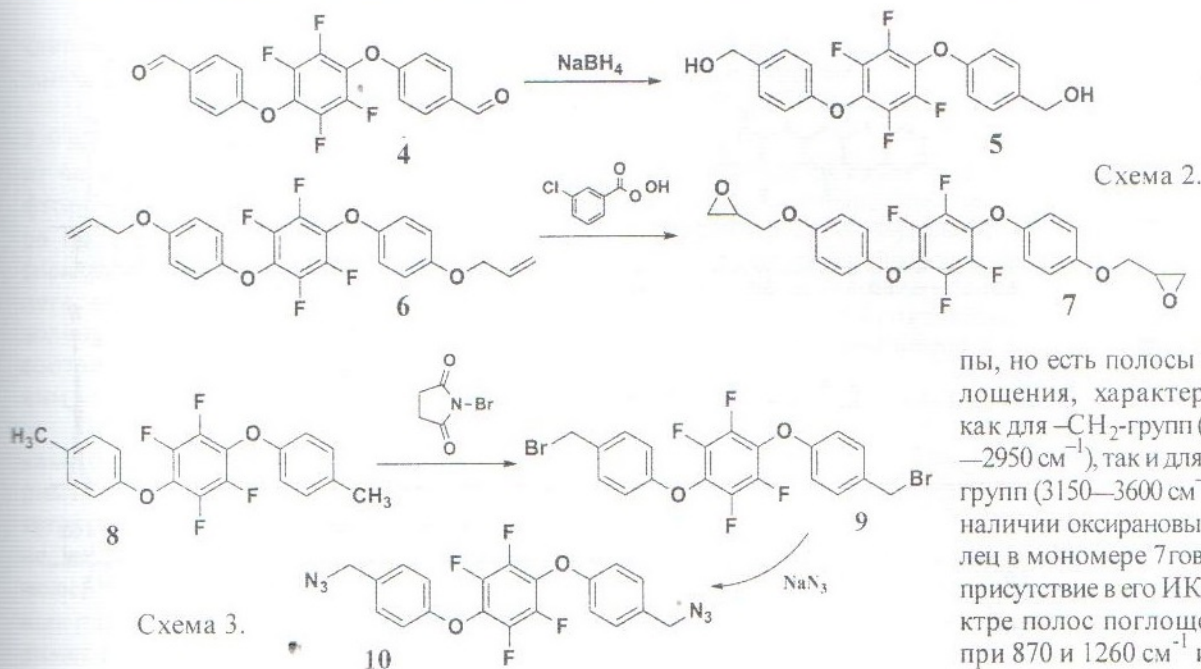
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез новых бифункциональных мономеров, содержащих фрагмент тетрафтор-1,4-дифеноксибензола и различные типы реакционноспособных групп, осущес-

Таким образом синтезированы диэтанон 2 и 4-дифторкетон 3. Отметим, что диэтанон 2 получен нами и классическим способом, а именно взаимодействием гексафторбензола с двойным избытком 4-оксиацетофенона в среде диметилформаида в присутствии K_2CO_3 по аналогии с методикой [7]. Однако выход мономера 2 в этом случае не превышал 30 %.

Дигидроксилсодержащий мономер 5 получен восстановлением фторированного диальдегида 4 с использованием $NaBH_4$. Окислением диаллильного производного тетрафтор-1,4-дифеноксибензола (соединение 6) *мета*-хлорпербензойной кислотой синтезирован фторированный диэпоксид 7 (схема 2).

Дитолилоксипроизводное ГФБ (соединение 8) было использовано в реакции с *N*-бромсукцинимидом для получения мономера 9, содержащего бромметиленовые группы (схема 3). Отметим, что во время бромирования соединения 8 наряду с образующимся мономером 9 из раствора выпадает и бромсукцинимид. Последний отделяли от целевого продукта экстракцией водой. В результате последующего взаимодействия синтезированного соединения 9 с азидом натрия получен диазидсодержащий мономер 10.

Вследствие плохой растворимости соединения 9 в большинстве органических растворите-



лей и особенно в их смесях с водой получить дигидроксилсодержащий мономер 5 общепринятым щелочным гидролизом в водном растворе диметилсульфоксида или диоксана не удалось.

Строение полученных мономеров доказано с помощью ИК-, ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Об образовании мономеров 2 и 3 свидетельствует появление полос в их ИК-спектрах при 1680 и 1651 cm^{-1} соответственно, характерных для $\text{C}=\text{O}$ -групп (рис. 1). В ИК-спектре мономера 5 нет полосы, отвечающей $\text{C}=\text{O}$ -связи альдегидной груп-

пы, но есть полосы поглощения, характерные как для $-\text{CH}_2$ -групп (2800–2950 cm^{-1}), так и для OH -групп (3150–3600 cm^{-1}). О наличии оксиановых колец в мономере 7 говорит присутствие в его ИК-спектре полос поглощения при 870 и 1260 cm^{-1} и отсутствие полосы при 927 cm^{-1} , отвечающей колебаниям винильной группы аллильного фрагмента соединения 6. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре диазида 10 при 2127 cm^{-1} , в сравнении с ИК-спектром мономера 9, свидетельствует о том, что в его структуре есть азидные группы (рис. 1).

Химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах мономеров 2, 3, 5, 7, 9 и 10 соответствуют предложенным структурам (рис. 2, для примера приведены спектры мономеров 2, 3 и 7).

Нахождение реакции ацилирования соединения 1 указывает химический сдвиг в спектре мономера 2 в сильном поле при 2.59 м.д., отвечающий метильным протонам ацетильного фрагмента, а в спектре соединения 3 — дополнительные ароматические сигналы, соответствующие фторбензолметановому фрагменту (рис. 2). В ^1H ЯМР спектрах мономеров 5 (рис. 2) и 9 появляется новый химический сдвиг при 4.48 и 4.75 м.д., отвечающий метиленовым протонам, при этом отсутствуют химические сдвиги, характерные для протонов альдегидных групп соединения 4 и метильных протонов соединения 8. Также в ^1H ЯМР спектре мономера 5 находится триплет (5.18 м.д.), указывающий на наличие OH -групп. Исчезновение протонов, соответствующих $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группе соединения 6, наряду с

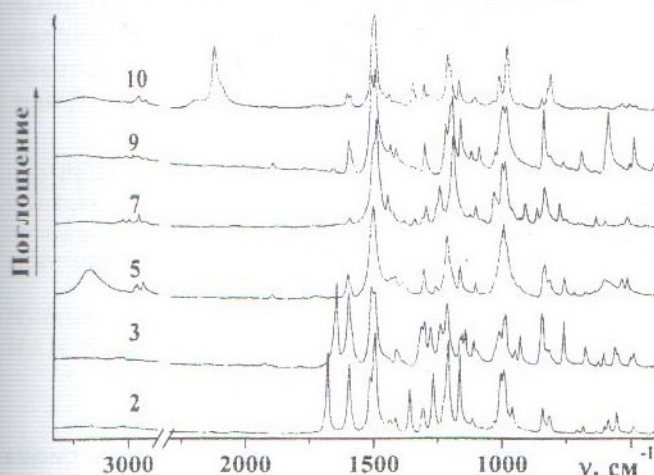
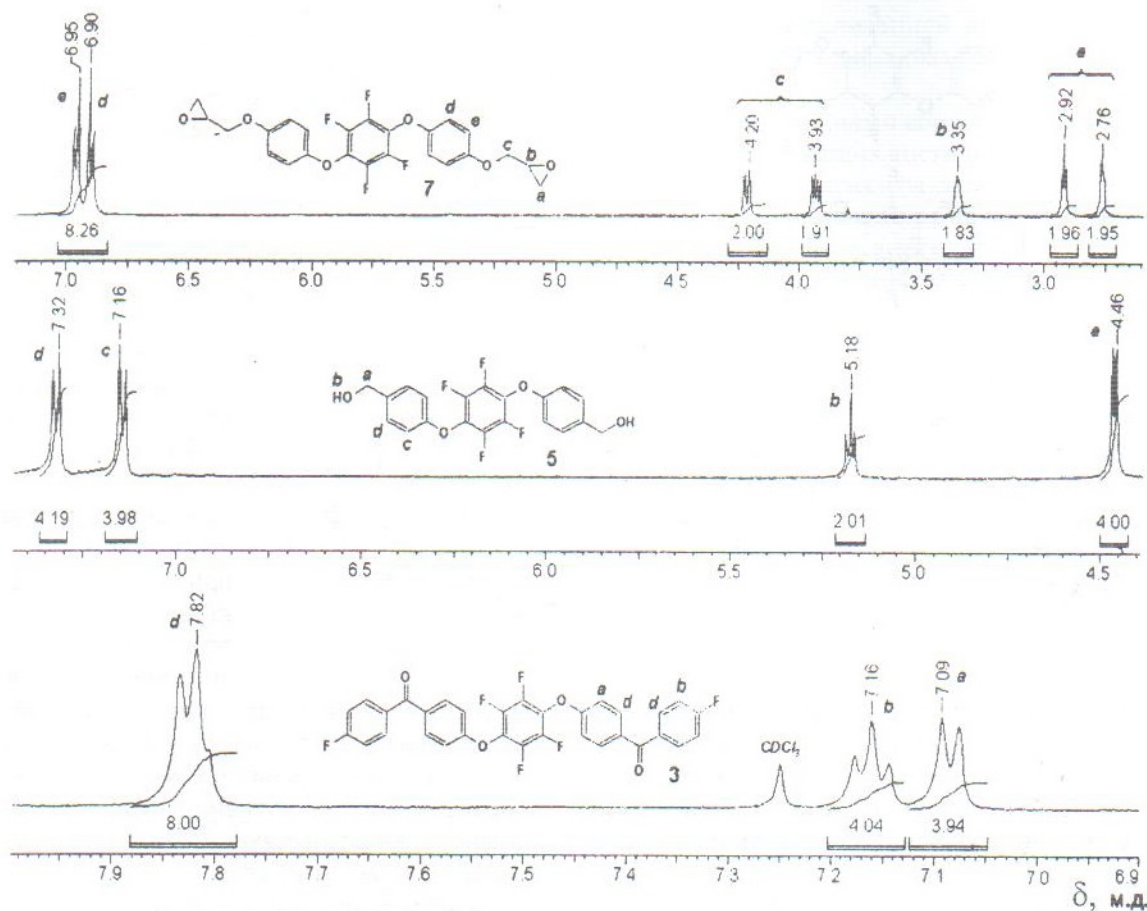
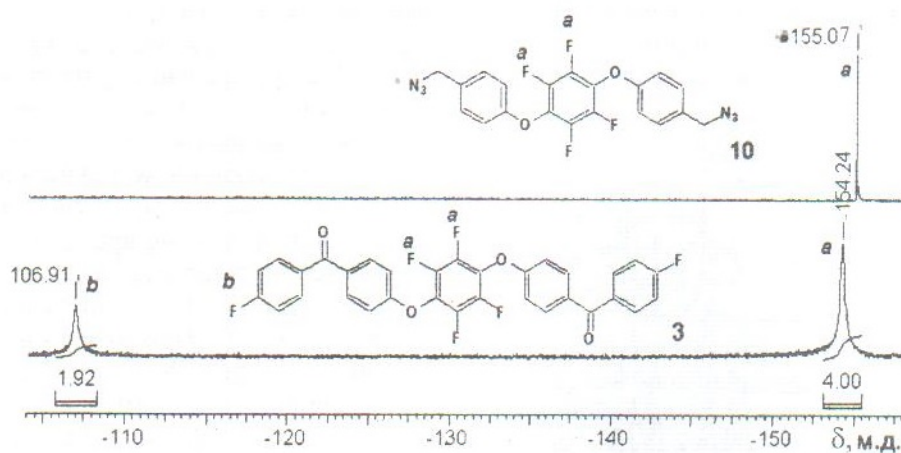


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих мономеров 2, 3, 5, 7, 9 и 10.

Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры фторсодержащих мономеров 3, 5 и 7.Рис. 3. ^{19}F ЯМР-спектры фторсодержащих мономеров 3 и 10.

возникновением ряда химических сдвигов в сильном поле, присущих оксирановому циклу, свидетельствует об образовании диэпоксида 7 (рис. 2). При получении диазида 10 химический сдвиг,

характерный для метиленовых протонов, смещается в более сильное поле (4.47 м.д.), в сравнении с мономером 9. В ^1H ЯМР спектрах всех синтезированных мономеров присутствуют химические

сдвиги, характерные для ароматических протонов (см. экспериментальную часть).

Синтезированные в работе соединения 2, 5, 7, 9 и 10 в спектрах ^{19}F ЯМР имеют один синглет от четырех эквивалентных атомов фтора тетрафторбензольного фрагмента (рис. 3, для примера приведен спектр мономера 10). Тогда как в спектре ^{19}F ЯМР дифторкетона 3, помимо синглета, отвечающего атомам фтора тетрафторбензольного кольца, содержится еще один синглет, соответствующий двум концевым ароматическим атомам фтора (рис. 3).

Полученные соединения являются порошками белого цвета и в основном хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, хлороформе и др. Исключением является мономер 9, который не растворим в хлорированных растворителях и ограничено растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде при подогреве.

Все синтезированные соединения представляют интерес в полимерной химии как мономеры для получения на их основе фторированных в ядро полиазометинов и полихинолинов (мономер 2), простых и сложных полиэфиров (мономеры 3, 5, 9), полиуретанов (мономер 5), полиэпоксидов (мономер 7), различных полимеров с триазольными циклами (мономер 10), а также других классов полимеров. Полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных для синтеза мономеров с другими функциональными группами и фрагментами, а наличие в их составе нефторированных фениленоксидных фрагментов открывает возможности дополнительной их функционализации.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методи синтезу нових біфункціональних ароматичних фторованих в ядро мономерів, які містять фрагмент тетрафтор-1,4-діфеноксібенозолу та ацетильні, фторфенілметанонів, гідрок-

сильні, епоксидні, бромметилєнові та азидні групи. Будову отриманих мономерів підтверджено методами ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

SUMMARY. The methods of synthesis of new bi-functional aromatic core-fluorinated monomers containing tetrafluoro-1,4-diphenoxybenzene fragment and acetyl, fluorophenylmethanone, hydroxyl, epoxide, brommethyl and azide groups were developed. The structure of the synthesized compounds was determined by IR, ^1H NMR and ^{19}F NMR spectrometry techniques.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko V.I., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polym. Sci. Ser. B. -2010. -**52**. № 7–8. -P. 408–430.
2. Maier G. // Prog. Polym. Sci. -2001. -**26**. № 1. -P. 365.
3. Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.I. // Polym. Sci. Ser. B. -2013. -**55**. № 5–6. -P. 336–343.
4. Zhao Z., Ma X., Zhang A., Song N. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2011. -**49**. № 11. -P. 2423–2433.
5. Crouch D.J., Skabara P.J., Heeney M. et al. // Chem. Commun. -2005. -№ 11. -P. 1465–1467.
6. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. // J. Fluor. Chem. -2013. -**149**. № 1. -P. 36–41.
7. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -**25**. № 3. -С. 576–582.
8. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В. // Полимер. журн. -2010. -**32**. № 4. -С. 355–361.
9. Маличенко Б.Ф., Виленская Л.Н., Воронина О.М. // Журн. орган. химии. -1971. -**7**. № 9. -С. 1924–1926.
10. Бородин А.Е., Маличенко Б.Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1978. -№ 8. -С. 710–712.
11. Misra A.C., Tesoro G., Hougham G., Pendharkar S.M. // Polymer. -1992. -**33**. № 5. -P. 1078–1082.
12. Шелудько Е.В., Цупина О.М., Галод Л.П., Раженко А.Б. // Докл. АН УРСР. -1991. -№ 7. -С. 107–111.
13. Crivello J.V. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. -1995. -**381**. -P. 51–58.
14. Шелудько Е.В., Ковтун Г.А., Цукрук В.В. та інші. // Докл. НАН України. -1999. -№ 12. -С. 156–160.
15. Kolchina E.F., Gerasimova T.N. // Russ. Chem. Bull. -1993. -**42**. № 6. -P. 1055–1059.
16. Wall L.A., Pummer W.J., Fearn J.E., Antonucci J.M. // J. Res. Natl. Bur. Std. -1963. -**67A**. № 5. -P. 481–491.

Поступила 23.06.2014

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Л.Ф.Косянчук, М.С.Стратилат, Н.В.Козак, Т.Т.Тодосийчук

ВЛИЯНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ФЕНОЛЕНОВОГО РЯДА
НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Изучено влияние красителей феноленового ряда на кинетику формирования полиуретановых матриц, отличающихся природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока. Показано, что присутствие красителей незначительно сказывается на реакции уретанообразования. Вместе с тем наблюдаемые изменения обусловлены природой олигоэфирной составляющей полиуретана, функциональностью используемых красителей и стерическими эффектами в системе.

ВВЕДЕНИЕ. Применение различных полимеров в качестве матриц [1–4] для активных сред в твердотельных лазерных элементах обусловлено рядом их преимуществ по сравнению с жидкими аналогами [5]. При использовании полиуретана (ПУ) как матрицы, в которую были введены красители на стадии ее формирования, нами было показано ее значительное превосходство по фотостойкости, эффективности и ресурсу работы перед другими наиболее употребляемыми для этих целей полимерными материалами, в частности, полиметилметакрилатом [6] и полиуретанакрилатом [7]. С другой стороны, весьма важным представляется влияние красителя на процесс формирования, свойства и стабильность полимерных матриц. В настоящее время детально изучено влияние различных красителей на процесс формирования полиметилметакрилата и его производных. Так, в работах [8–11] показано, что присутствие в реакционной смеси жирорастворимых азокрасителей (темно-красный, красный-Ж, оранжевый, желтый-Ж) не приводит к появлению индукционных периодов, но скорость полимеризации метилметакрилата (ММА) снижается, то есть азокрасители являются слабыми ингибиторами процесса [12].

Наличие активных функциональных групп в структуре многих лазерных красителей (ксантенового, кумаринового, оксазинового рядов) придает специфический характер реакции полимеризации при иницировании пероксидными соединениями мономерной смеси ММА с этими красителями. Пероксидные инициаторы вызывают окислительные процессы, которые приводят к модификации красителя и его обесцвечиванию в процессе полимеризации. В работе [13]

показано, что введение в полимеризационную смесь даже незначительного количества ((1–10)·10⁻⁴ моль/л) родамина 6Ж слегка замедляет скорость сополимеризации в начальной стадии процесса. Аналогичный эффект характерен для ММА с лазерными красителями [14]. В работе [15] при получении флуоресцирующего ПММА при полимеризации ММА в присутствии кумарина К-47 изучена кинетика распада дициклогексилпероксидикарбона (ЦПК) и бинарной системы ЦПК+К47 в массе. Показано, что кумарин образует с ЦПК иницирующий комплекс, который характеризуется высоким значением константы распада. Это предопределяет возрастание начальной и снижение максимальной скоростей полимеризации.

Обнаружено, что ряд катионных полиметиновых красителей способен весьма эффективно иницировать радикальную термopolyмеризацию ММА в массе [16] и в растворе [17] без инициатора. На примере индополикарбозининов одного структурного типа с разной длиной полиметиновой цепи установлено, что краситель с меньшей цепочкой ускоряет реакцию полимеризации ММА, а краситель с более длинной, наоборот, ингибирует ее.

В литературе работы по влиянию красителя на формирование полиуретанов отсутствуют, поэтому цель данного исследования — изучение такого влияния на кинетику формирования полиуретанов, различающихся природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока.

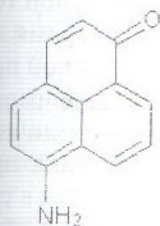
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были ПУ, не содержащие и содержащие краситель в количестве 4·10⁻⁴ моль/л, синтезированные из форполимеров на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и разных оли-

гоэфиров: олигодиетилглицольадипината ММ-800 (ОДА-800) (сложный олигоэфирдиол), трехфункционального олигооксипропиленгликоля ММ-500 (ОПГ-500) (простой полиэфиртриол), бифункционального олигооксипропиленгликоля ММ-1000 (ОПГ-1000) (простой олигоэфирдиол), взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилпропаном (ТМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора красителей в очищенном и обезвоженном метилхлориде на стадии формирования матриц. После тщательного перемешивания реакционную смесь вакуумировали для удаления пузырей воздуха и растворителя.

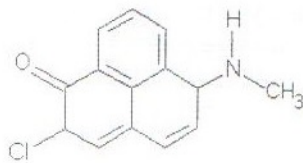
Кинетику процесса уретанообразования изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. При обработке термограмм проводили титрование реакционной смеси для определения свободных NCO-групп по методу Стагга [18] в момент начала записи кривой тепловыделения и в конце записи. Таким образом определяли реперные точки кривых тепловыделения.

Эффективные константы скорости образования ПУ (K) определяли графически, в координатах уравнения второго порядка $\alpha/(1-\alpha)$ от t . Точность определения составляла 10 %.

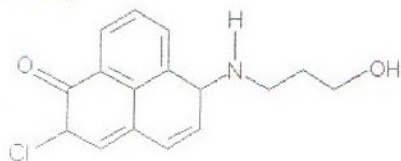
В качестве красителей были выбраны три красителя феноленового ряда:



6-аминофеноленон (F-160),



2-хлор-(3метиламино)-феноленон-1 (F-439),



2-хлор-6(3гидроксипропиламино)-феноленон-1 (F-510).

Их чистота составляла более 99,5 %, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами.

Электронные спектры растворов красителей в видимой области записывали в кварцевых кюветах (1 см) с использованием спектрофотометра Specord UV-Vis.

Моделирование пространственного строения молекул красителей проводили в рамках полумпирического метода РМЗ с оптимизацией геометрии в модели сопряженных градиентов Флетчера–Ривса с точностью до 0,1 ккал/(моль·Å).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор красителей феноленового ряда был обусловлен, во-первых, их доступностью, а во-вторых (это главная причина) отсутствием и наличием в их молекуле функциональных групп, способных взаимодействовать с изоцианатной составляющей с образованием мочевиной (F-160) и уретановой (F-510) групп. Такое взаимодействие детально изучено нами на примере красителя F-160 методами ЯМР¹С-, ЯМР¹³С- и ИК-спектроскопии при проведении модельной реакции его с ГМДИ [19]. Кроме того, проведение экстракции этанолом (хорошим растворителем для этих красителей), содержащих F-160 полимерных образцов, не привело к их обесцвечиванию [20, 21], что в дальнейшем являлось тестом на оценку химического связывания молекул красителей с ПУ-матрицей. К сожалению, аналогичные исследования для двух других красителей не были проведены в связи со сложностью в их приобретении. При экстракции ПУ с F-510 не изменяли свою окраску, при этом этанол оставался бесцветным, и в его электронном спектре отсутствовали полосы поглощения, характерные для F-510. ПУ, содержащие F-439, полностью теряли свою изначально интенсивно красную окраску, а этанол окрашивался, что являлось доказательством химического связывания с F-510 ПУ и отсутствие такого в случае с F-439.

Следует отметить, что введение красителей на стадии формирования полиуретанов незначительно сказывается на кинетике образования последних, можно говорить только о тенденции наблюдаемых изменений. Однако, как будет показано ниже, влияние одних и тех же красителей на формирование разных ПУ-матриц различно, поэтому эти изменения было целесообразно проанализировать.

Влияние красителей на кинетику образования ПУ проиллюстрировано на примере их формирования на основе олигооксипропилентриола ММ500 (рис. 1).

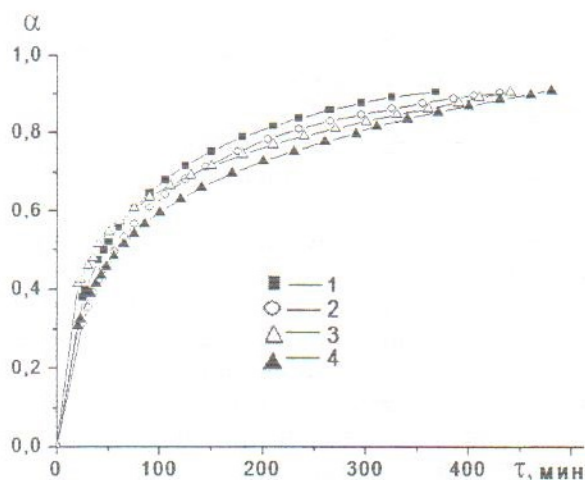


Рис. 1. Кинетические кривые образования чистого ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

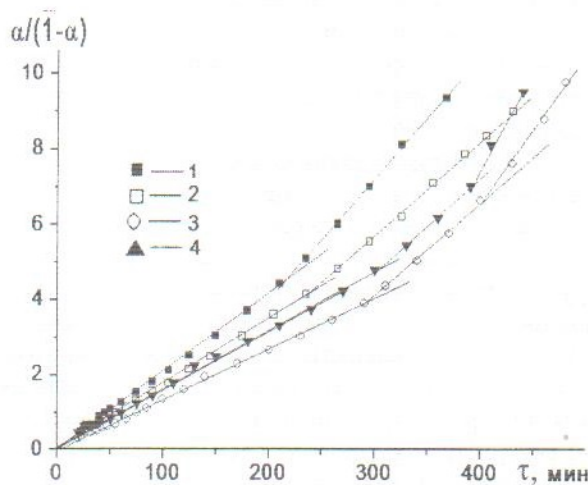


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ (1) на основе ОПГ-500, ГМДИ, ТМП и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

Рассмотрим влияние используемых феноленов на каждую ПУ-матрицу.

Сшитый ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ и ТМП. На рис. 2 приведены анаморфозы реакции второго порядка образования ПУ без и в присутствии разных феноленов. Как будет показано ниже, практически все анаморфозы кинетических кривых реакции ПУ-образования имеют излом с увеличением угла наклона, что подтверждает хорошо известный из литературы [22] факт об автокаталитическом характере реакции уретанообразования.

При введении красителей прослеживается тенденция к снижению скорости реакции образования ПУ и снижению констант скорости (рис. 2, таблица). Это может быть связано со стерическими эффектами как результат введения объемных молекул красителей в формирующуюся густосшитую структуру. При этом замедление реакции наблюдается в большей степени в присутствии красителей F-439 и F-510, молекулы которых, в отличие от F-160, имеют заместители, значительно выходящие из плоскости конденсированных колец (рис. 3), что может оказывать большие стерические затруднения. Как видно из рис. 3, максимальное искажение плоскостного строения наблюдается для F-510. Введение этого красителя наиболее замедляет реакцию. Кроме того, F-510 еще и химически связан с формируемой полимерной цепью, что способствует еще большему замедлению реакции.

Большая константа скорости реакции образования ПУ в присутствии красителя, при взаимодействии которого с макродиизоцианатом возникают мочевиные группы (F-160), по сравнению с F-510, образующего уретановые группы, согласуется с данными сравнения сокаталитической способности мочевины и уретана в реакции уретанообразования [23].

При изучении процесса формирования сшитого ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ и ТМП возникла сложность при получении прозрачных пленок: их можно было получить лишь при температуре отверждения ПУ 90 °С, в то время как остальные пленки — при 60 °С. Возможной причиной этого может быть разная растворимость ТМП в макродиизоцианате на основе различных олигогликолей. В данном случае реакция происходит в условиях, когда ТМП находится в расплавленном состоянии, что обеспечивает его гомогенное распределение в реакционной смеси.

Сшитый ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ и ТМП. По результатам кинетических зависимостей процесса формирования сшитого ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ и ТМП были построены анаморфозы второго порядка образования ПУ без и в присутствии разных феноленов, приведенные на рис. 4.

Следует отметить, что для этих систем скорость уретанообразования почти на порядок ниже, чем для систем на основе простого олигоэфиртриола, что обусловлено более низкой тем-

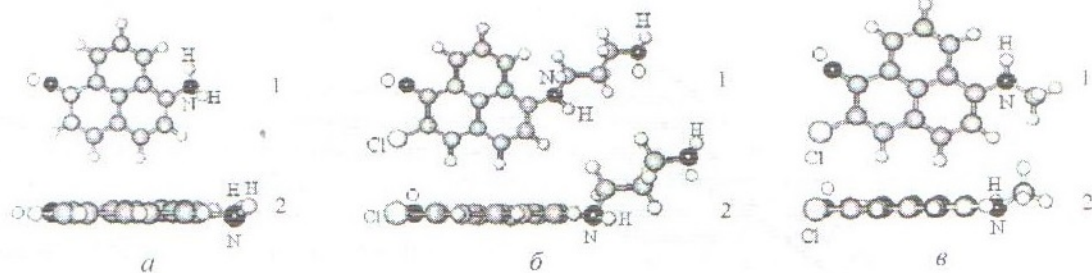


Рис. 3. Пространственное строение молекул красителей F 160 (а), F 510 (б), F 439 (в): 1 — проекция молекулы в плоскости конденсированных колец; 2 — в плоскости, перпендикулярной плоскости конденсированных колец.

пературой отверждения (60 °С). Тем не менее влияние красителей разного строения на формирование этого ПУ подобно описанному выше и также характеризуется незначительным снижением константы скорости реакции (таблица, рис. 4).

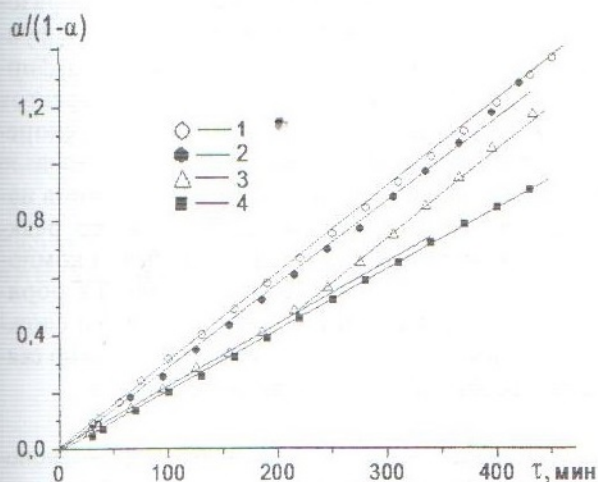


Рис. 4. Аноморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ на основе ОПГ1000, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

Константы скорости реакции образования ПУ в отсутствие и в присутствии красителей ($k \cdot 10^{-4}$, л/моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$)

Краситель	ОПГ500	ППГ1000	ОДА800
	ГМДИ, ТМП *		
—	2.47, 3.78	0.69	2.28, 3.07
F-160	2.12, 2.9	0.67, 0.84	2.79, 4.12
F-510	1.61, 2.93, 4.72	0.51, 0.73	2.35, 3.32, 5.09
F-439	1.98, 3.09, 6.02	0.5	2.84, 3.17

* Типы матриц.

При этом введение F-160 практически не оказывает влияния на кинетику образования, а F-510 при степени превращения 30 % начинает несколько ускорять формирование ПУ.

Логично предположить, что и в этой системе скорость реакции выше в присутствии красителя F-160, формирующего мочевиные группы, чем F-510, образующего уретановые группы при взаимодействии с NCO-группами.

Сшитый ПУ на основе ОДА-800, ГМДИ и ТМП. В отличие от систем, содержащих простые олигоэфирные блоки, при формировании сшитого ПУ на основе ОДА-800, ГМДИ и ТМП незначительный каталитический эффект наблюдается при введении F-160, несколько ниже в присутствии F-439. При введении красителя F-510 кинетические кривые образования ПУ практически совпадают с образованием чистого ПУ примерно до 70 % превращения, а далее в присутствии красителя константа скорости реакции растет (рис. 5, таблица).

Особенностью системы со сложноэфирной гликолевой компонентой является возрастание константы скорости реакции в присутствии красителя F-160 (рис. 5, таблица). Для выяснения особенности взаимодействия этого красителя с функциональными группами реакционной смеси записаны электронные спектры в видимой области его растворов в различных растворителях, моделирующих разные функциональные группы реакционной смеси: ДМФА ($-C(O)-N(H)-$), изопропанол ($OH-$), моноэтиловый эфир этиленгликоля ($-C-O-C-$, $OH-$), этилацетат ($-C(O)O-$). Как видно из рис. 6, спектры поглощения всех растворов характеризуются интенсивной несимметричной полосой с максимумом в области от 20000 до 18500 см $^{-1}$. Изменение положения максимума и формы полосы поглощения молекулы красителя F-160

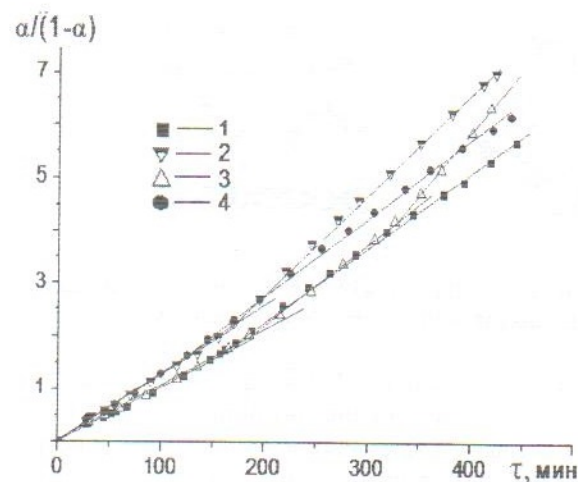


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ на основе ОДА800, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

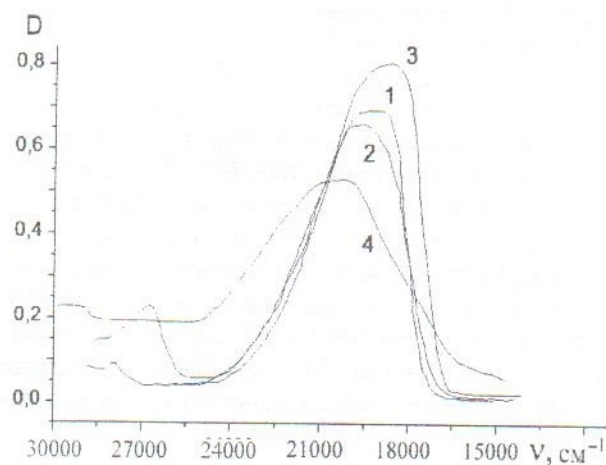


Рис. 6. Электронные спектры поглощения растворов F-160 ($0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (1), диметилформамиде (2), изопропанол (3), этилацетате (4).

в различных средах указывает на различный характер его взаимодействия с молекулами растворителей. Форма полосы поглощения незначительно отличается для растворов 1–3. При этом заметное bathochromic смещение максимума (18.671 см^{-1}), наблюдаемое на спектре 3, может указывать на наибольшую энергию связывания красителя с OH-содержащим растворителем. Наиболее существенное искажение формы полосы поглощения (уширение и проявление

“плеча” на низкочастотном склоне) наблюдается в случае присутствия в растворе сложноэфирных групп (спектр 4). Гипсохромный сдвиг максимума поглощения при 20500 см^{-1} соответствует меньшей энергии связывания F160 со сложноэфирной группой. Таким взаимодействием можно объяснить отличие систем, содержащих сложноэфирные группы, от ранее описанных.

Поскольку сложноэфирная группа присутствует только в данной матрице, а уретановые, гидроксильные и простые эфирные связи — во всех полиуретановых системах, можно предположить, что особенности протекания реакции в системе зависят от характера взаимодействия F-160 со сложноэфирной олигосоставляющей ПУ. Детальный анализ механизма такого взаимодействия является предметом дальнейшего изучения.

Таким образом, кинетика уретанообразования в присутствии красителей различной функциональности зависит от природы олигоэфирной составляющей ПУ и стерических эффектов красителя — наблюдается тенденция к ускорению или замедлению реакции. Как и следовало ожидать, для всех рассматриваемых уретанов наблюдается автокаталитический характер реакции, независимо от природы гликолевой компоненты. Некоторое ускорение реакции ПУ образования в присутствии F-160 в системе со сложноэфирной гликолевой составляющей можно связать с особенностями их взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив барвників феноленового ряду на кінетику формування поліуретанових матриць, що відрізняються природою, молекулярною масою і функціональністю олігоефірного блоку. Показано, що присутність барвників не суттєво позначається на реакції утворення поліуретану. Разом з тим спостерігаються зміни, зумовлені природою олігоефірної складової поліуретану, функціональністю використаних барвників і стеричними ефектами в системі.

SUMMARY. The influence of the phenalenone dyes on the kinetics of polyurethane matrices formation, which differ by nature, molecular weight and functionality of polyurethane components was studied. It was shown that the presence of dyes made a little effect on the reaction of urethane formation. However, the observed changes were due to the nature of the polyurethane component, functionality of used dyes and steric effects that occur in the system.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Солодова Т.А. и др. // Квантовая электроника. -2014. -**44**, №3. -С.
2. Cerdan L., Martinez-Martinez V., Garcia-Moreno I. et al. // Adv. Optical Mater. -2013. -**1**, № 12. -P. 984—990.
3. Perez-Ojeda M.E., Martin V., Costela A. et al. // Appl Phys B. -2012. -**106**, № 4. -P. 911—914.
4. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Дорошенко А.О. // Квант. электроника. -2009. -**39**, № 9. -С. 789—792.
5. Pavlopoulos T.G. // Progress in Quantum Electronics. -2002. -**26**, № 4—5. -P. 193—224.
6. Gromov D. A., Dyumaev K.M., Manenkov A.A. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1995. -**2**. -P. 1028—1031.
7. Безродный В.И., Бондар М.В., Пржонская О.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1990. -**54**, № 8. -С. 1476—1483.
8. Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1986. -№ 16. -С. 79—98.
9. Пузин Ю.И., Егоров А.Е. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 9. -С. 1461—1471.
10. Vojinov I. B., Konstantinova T.N. // Dye and Pigments. -1996. -**32**, № 3. -P. 151—157.
11. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 3—4. -С. 124—128.
12. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Власов В.Г. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1988. -№ 22. -С. 61—66.
13. Родченкова В.В., Цогоева С.Л., Муравьева Т.М. и др. // Оптика и спектроскопия. -1986. -**60**, № 1. -С. 57—59.
14. Giffin S.M., McKinnie I.T., Wadsorth W.J. et al. // Opt. Commun. -1999. -**161**, № 1—3. -P. 163—170.
15. Колегов В.И., Козтева М.А., Малышева Л.И., Муравьева Т.М. // Высокомолекуляр. соединения. -1993. -**35**, № 3. -С. 130—134.
16. Муравьева Т.М., Ищенко А.А., Горохова И.Е. и др. // Журн. прикл. химии. -1991. -**64**, № 2. -С. 2520—2524.
17. Grabchuk G.P., Kolendo A.Yu. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. // Ibid. -2008. -**497**. -P. 76(408)—83(415).
18. Stagg H.E. // Analyst. -1946. -**71**, № 849. -P. 557—559.
19. Косянчук Л.Ф., Трачевский В.В., Стратилат М.С. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 7—8. -С. 124—128.
20. Стратилат М.С., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др. // Полимер. журн. -2014. -**36**, № 3. -С. 245—250.
21. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Stratilat M.S. et al. // J. Polym. Research. -2014. -**21**, № 10. -P. 1—7.
22. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
23. Низельский Ю.Н., Козак Н.В., Липатова Т.Э. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, №7. -С. 772—777.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 23.10.2014

С.О.Умерова, І.О.Дуліна, А.В.Рагуля

ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАЦІЇ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРУ *

Досліджено особливості структуроутворення розчинів полімеру етилцелюлози в органічному розчиннику терпінеолі із різною концентрацією пластифікатору дибутилфталату методом практичної реометрії. Встановлено, що складний характер кривих течії розчинів переважним чином обумовлений різним ступенем лінійності макромолекули полімеру внаслідок проходження процесу пластифікації.

ВСТУП. Останнім часом все більше уваги приділяється проблемі покращення еластичних властивостей полімерів та виробів з них за рахунок додавання певної кількості пластифікатору [1—9]. В загальному випадку пластифікація призводить до зниження температури склування, текучості та покращення механічних властивостей внаслідок зменшення інтенсивності взаємодії між макромолекулами та полегшення рухливості сегментів [10—14]. З літературних джерел відомо, що пластифікація полімеру супроводжується значною зміною структурно-механічних властивостей систем [11, 14, 15] через особливості взаємодії полімер—пластифікатор. З цієї точки зору перспективним є додавання певної кількості пластифікатору до складу паст для трафаретного друку з метою покращення та оптимізації їх реологічних властивостей та механічних властивостей плівок на їх основі.

Авторами пропонується попередня пластифікація полімеру етилцелюлози (ЕЦ) шляхом введення пластифікатору ДБФ до складу розчину полімер—розчинник. При цьому очікується, що одержані розчини матимуть різні структурно-механічні властивості через зміну конформації молекули етилцелюлози внаслідок її часткового або повного розгортання під час пластифікації. Також слід враховувати, що для жорстколанцюгової етилцелюлози не існує поняття молекулярної маси і тому неможливо передбачити наперед повноту проходження пластифікації.

Отже, метою даної роботи є встановлення особливостей зміни в'язкісних та реологічних властивостей розчинів полімеру ЕЦ залежно від концентрації пластифікатору ДБФ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Досліджувани розчини готували за умов нагрівання та постійного перемішування. В якості розчинника використовували терпінеол (суміш ізомерів α - та β -терпінеолу), органічного в'язучого — етилцелюлозу, як пластифікатор — дибутилфталат (усе виробництва фірми Merck).

Реологічні властивості розчинів визначали за допомогою ротаційного реометру Rheotest RN4.1 фірми Medingen у діапазоні напружень зсуву 1—1000 Па із зазором між коаксіальними циліндрами 1.48 мм та температурі 20 ± 0.5 °С.

Планування експерименту проводили за параметром: вміст пластифікатору ДБФ у розчині в діапазоні концентрацій від 0 до 40 % мас.

Вихідний двокомпонентний розчин РР1 являє собою структуровану полімерну систему зі складним характером течії (рис. 1). У діапазоні зсувних напружень від 0.1 до 407 Па відбувається утворення петлі гістерезису, яка свідчить про реопексне руйнування структури. Подальше деформування призводить до виникнення ділянки із псевдопластичним характером течії, який переходить у псевдопластично-тиксотропний режим починаючи з 483 Па (рис. 1). При цьому ступінь тиксотропності T практично дорівнює ступеню реопексії R (таблиця). Подібні структурні переходи можна пояснити наступним. З літературних джерел [16—19] відомо, що вихідний розчин є тримірною аморфно-кристалічною полімерною системою, яка має значні пружні властивості. Проте окремі макромолекули, їх сегменти та мікрофібрили, які переважно мають форму сферичних глобул, піддаються броунівському руху. Коли система зазнає дії невеликих зро-

* Роботу фінансово підтримано Державним агентством з питань науки, інновацій та інформатизації України (ДАНП), проект НН-352-2013.

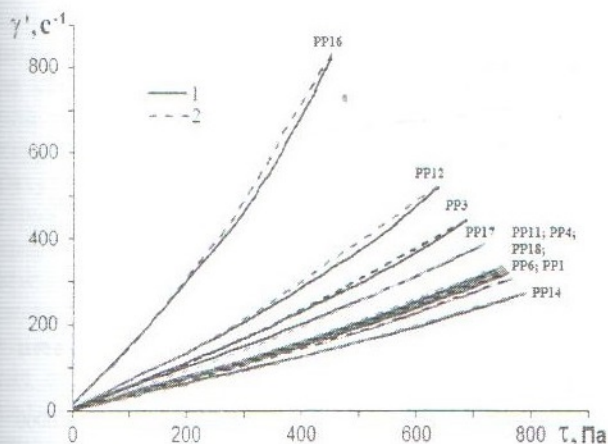


Рис. 1. Криві течії розчинів із трьома структурними станами (псевдопластично-реопексний – псевдопластичний – псевдопластично-тиксотропний): 1 — пряма крива, 2 — зворотна.

стаючих зсувних напружень, відбувається пружна деформація вихідної полімерної сітки: глобули частково перетинаються, утворюючи молекулярні зачеплення. Даний процес проявляється у вигляді ділянки дилатантної течії на кривій в'язкості [20]. Отже, градієнт швидкості зсуву, до якого відбувається зростання в'язкості системи внаслідок прояву дилатантних властивостей Vd , представляє собою так званий інтервал структуроутворення, у межах якого можлива організація певних угруповань за рахунок утворення поздовжніх та поперечних зв'язків, що здатні рухатись як єдине ціле. При цьому відбувається певне зміцнення системи, яке супроводжується тримірним хаотичним розташуванням молекулярних угруповань за відносно невисоких значень напружень зсуву. У свою чергу, досягнення та перевищення значення Vd приводить до

Склад та реологічні властивості двох- та трикомпонентних розчинів полімеру в розчиннику

Розчин	ДБФ, % мас.	η_0 , Па·с	P_T	P_m	Vd , с ⁻¹	η_{max} , Па·с	Vn_2	ΔVn	T, МПа/с	D , відн.од.	R , МПа/с	PCPC, відн.од.	V_1 , Па
			Па				с ⁻¹						
PP1	0	2.11	157	766	78	2.81	108	30	0.0008	0.33	0.0007	2.12	407
PP2	2.5	1.44	179	694	108	1.96	129	21	0.0060	0.36	0.0000	1.58	0
PP3	3.75	1.33	162	686	117	1.79	139	22	0.0026	0.35	0.0005	2.00	305
PP4	5	1.83	150	753	109	2.58	0	0	0.0012	0.41	0.0008	2.68	363
PP5	7.5	1.53	143	717	121	2.12	148	28	0.0042	0.39	0.0000	2.19	25
PP6	8.75	2.07	144	759	106	2.68	144	38	0.0016	0.29	0.0002	2.03	242
PP7	10	2.20	183	784	103	3.19	117	14	0.0036	0.45	0.0000	2.54	0
PP8	11.25	1.05	240	595	116	1.40	130	14	0.0120	0.33	0.0000	0.92	0
PP9	12.5	1.29	223	649	99	1.68	123	24	0.0110	0.30	0.0000	1.05	0
PP10	15	1.46	125	732	172	2.18	189	17	0.0004	0.49	0.0030	4.50	0
PP11	17.5	1.91	144	750	86	2.54	127	41	0.0000	0.33	0.0002	2.17	261
PP12	18.75	1.08	175	636	136	1.46	162	26	0.0055	0.35	0.0002	1.65	164
PP13	20	1.59	194	709	108	2.15	127	19	0.0098	0.35	0.0000	1.47	0
PP14	20.8	2.13	151	789	130	3.18	0	0	0.0008	0.49	0.0011	3.75	435
PP15	21.7	1.05	132	684	100	1.92	132	33	0.0100	0.83	0.0000	2.35	0
PP16	22.5	0.46	140	453	198	0.67	0	0	0.0060	0.48	0.0003	1.75	134
PP17	25	1.40	122	718	146	2.00	165	19	0.0004	0.43	0.0036	4.00	538
PP18	30	1.82	131	757	109	2.57	133	25	0.0003	0.41	0.0023	3.41	535
PP19	40	1.88	165	744	77	2.53	110	33	0.0044	0.35	0.0000	1.86	0

Примітки: η_0 — в'язкість практично незруйнованої структури; P_T — межа текучості; P_m — межа міцності; Vd — градієнт швидкості дилатантної течії; η_{max} — максимальна в'язкість дилатансії; Vn_2 — кінець ньютонівської течії; ΔVn — довжина ділянки з ньютонівською течією; T — ступінь тиксотропності; D — ступінь дилатансії; R — ступінь реопексії; V_1 — початок ділянки з псевдопластичною течією.

появи ділянки з ньютонівською течією на кривій в'язкості внаслідок руйнування поперечних зв'язків під час переходу системи у шаровий режим течії [21]. Початок руйнування вихідної структури відповідає появі реопексної петлі гістерезису. Остаточний перехід у двомірний стан виражається у прояві ділянки із псевдопластичною поведінкою (рис. 1) на кривій течії, в межах якої в системі настає деякий стан рівноваги — коли процеси руйнування та відновлення взаємно скомпенсовані. Подальше підвищення напруження зсуву приводить до виникнення різниці швидкостей зсуву між поздовжніми макромолекулярними шарами один відносно одного, в результаті чого знову виникають області міжглобулярних зв'язків. При цьому можливе співіснування молекулярних угруповань із більшою кількістю зв'язків, які можуть пружно деформуватись та миттєвих локальних зачеплень. Подібне явище супроводжується поступовим зниженням значення в'язкості і обумовлене тиксотропним структуруванням системи.

У загальному випадку додавання різної кількості пластифікатору ДБФ неоднозначно впливало на структурно-механічні властивості пластифікованих систем, спричиняючи виникнення різного характеру структурування. Встановлено, що для всіх розчинів проявлявся псевдопластично-тиксотропний структурний стан та дилатантне зростання в'язкості за відносно невисоким значенням швидкостей зсуву (таблиця).

Додавання 3.75, 5, 8.75, 17.5, 18.75, 20.8, 22.5, 25 та 30 % мас. ДБФ приводило до утворення систем із характером структурування, подібним до вихідного розчину РР1. Як видно з рис. 1, трикомпонентні розчини РР3, РР4, РР6, РР11, РР12, РР14, РР16, РР17 та РР18 по чергово перебувають у трьох структурних станах — у псевдопластично-реопексному, виключно псевдопластичному і псевдопластично-тиксотропному. При цьому наявність пластифікатору сприяла зниженню в'язкості практично незруйнованої структури η_0 . У той же час для РР14 спостерігалось незначне підвищення значення з 2.11 до 2.13 Па·с. Окрім того, присутність ДБФ підвищувала Vd у середньому на 25–30 с^{-1} (таблиця). Однак всі інші реологічні характеристики змінювались неоднозначно. У загальному випадку для пластифікованих систем з трьома структурними станами межа міцності визначатиметься T (рис. 2). Встановлено, що

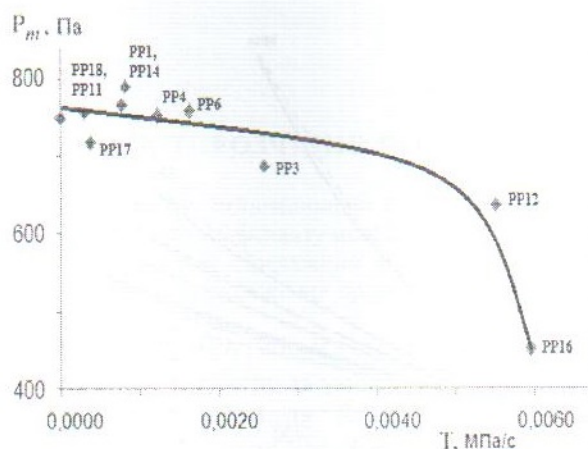


Рис. 2. Вплив ступеня тиксотропності на межу міцності розчинів із трьома структурними станами (псевдопластично-реопексний — псевдопластичний — псевдопластично-тиксотропний).

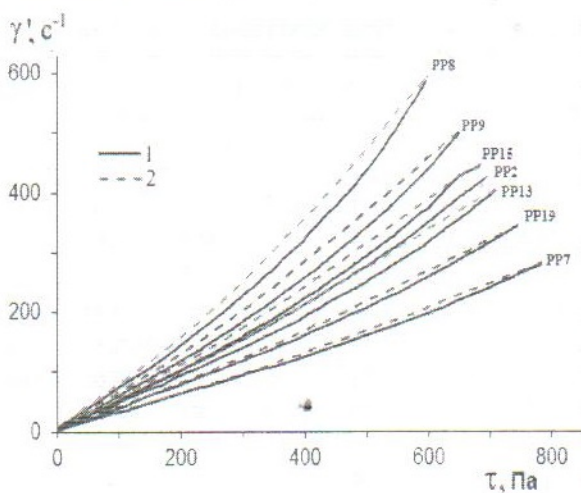


Рис. 3. Криві течії розчинів із псевдопластично-тиксотропним характером структурування. Тут і на рис. 4: 1 — пряма крива, 2 — зворотна.

збільшення T від 0.000001 до 0.0016 МПа/с практично не впливає на зміну межі міцності системи, однак подальше підвищення T до 0.006 МПа/с призводило до різкого падіння міцності та зниження в'язкості η_0 майже у 4 рази (РР16 з 22.5 % мас. ДБФ).

Наведені структурні особливості можна пояснити наступним. Дані полімерні системи з трьома структурними станами зазнають тиксотропного руйнування лише після проходження попередніх структурних станів. Це пов'язано з тим, що, вірогідно, макромолекула ЕЦ має більш низь-

кий ступінь лінійності, більші розміри і є більш подібною до глобули. Тому для такої системи буде характерним попереднє проходження псевдопластично-реопексного – псевдопластичного структурних станів, упродовж яких відбувалося орієнтування та пошарове укладання елементів структури для подальшого руйнування на більш дрібні складові внаслідок переходу у псевдопластично-тиксотропний стан. При цьому для даних систем R визначає початок псевдопластичної течії: підвищення енергетичних витрат на реопексне руйнування структури зміщує початок псевдопластичної течії в область більш високих напружень зсуву до досягнення постійного значення у діапазоні R від 0.002 до 0.004 МПа/с.

Встановлено, що додавання 2.5, 10, 11.25, 12.5, 21.7, 20 та 40 % мас. пластифікатору приводило до утворення відповідних трикомпонентних розчинів із псевдопластично-тиксотропним характером структурування (рис. 3). При цьому для даних систем спостерігалось зниження η_0 . Однак у випадку PP7 пластифікація 10 % ДБФ викликала деяке підвищення значення з 2.11 до 2.20 Па·с. Також загальним для даних розчинів було підвищення значення Vd у середньому на 20–25 с⁻¹ (таблиця). В даному випадку перебування системи лише в одному структурному стані можна пояснити наступним чином. Явище тиксотропії у своїй суті передбачає руйнування вихідної тримірної структури під дією зростаючих зсувних напружень, яке супроводжується падінням в'язкості на усьому проміжку швидкостей зсуву [18]. У випадку псевдопластично-тиксотропних розчинів PP2, PP7, PP8, PP9, PP13, PP15 та PP19 руйнування системи починається зі швидкості зсуву Vd , тобто вихідна структура після стадії зміцнення, руйнування і впорядкування протягом ділянки з ньютонівською течією ΔVn одразу починає переходити в одномірний стан упродовж усього інтервалу зсувних напружень. При цьому відсутність ділянок з псевдопластично-реопексним та псевдопластичним характером структурування (рис. 3) можна пояснити тим, що вихідна структура розчинів вже мала певну текстуру за рахунок більш вираженої лінійності макромолекули ЕЦ внаслідок специфіки проходження адсорбції молекули ДБФ на поверхні макромолекули полімеру. Через це таким системам не властиві інші структурні стани, оскі-

льки під дією спрямованого потоку відбувається орієнтування початкової шаруватої структури.

Трикомпонентний розчин PP5 із 7.5 % мас. пластифікатору ДБФ представляє собою полімерну систему, яка під час дії зсувних напружень перебуває послідовно у двох структурних станах: у діапазоні від 25 до 173 Па спостерігалась псевдопластична течія системи, що за подальшого зростання швидкості зсувних деформацій переходила у псевдопластично-тиксотропну (рис. 4,а). У даному випадку додавання ДБФ також призводило до зниження η_0 із 2.11 до 1.53 Па·с і підвищення значення Vd на 43 с⁻¹ (таблиця).

Додавання 15 % мас. ДБФ (PP10) обумовило утворення системи, яка почергово перебуває у двох структурних станах під впливом зростаючих швидкостей зсуву. В інтервалі зсувних напружень від 25 до 520 Па розчин PP10 знаходиться у псевдопластично-реопексному структурно-

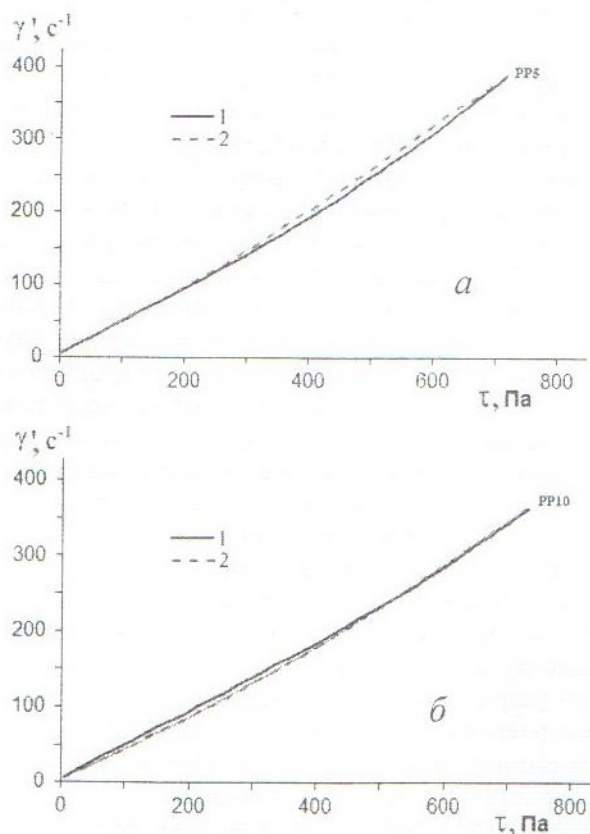


Рис. 4. Криві течії розчину із двома структурними станами: псевдопластичний — псевдопластичний тиксотропний (а) та псевдопластичний реопексний — псевдопластичний тиксотропний (б).

му стані. У свою чергу подальше деформування до 732 Па викликає стрибкоподібний перехід системи у псевдопластично-тиксотропний структурний стан без проходження ділянки із псевдопластичною течією (рис. 4,б). У даному випадку наявність 15 % мас. пластифікатору також призводила до зниження η_0 із 2.11 до 1.46 Па·с і підвищення значення Vd приблизно на 60 с^{-1} (таблиця).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для більш чіткого розуміння природи впливу пластифікатору на можливість реалізації певних структурних станів трикомпонентних розчинів необхідно встановити, що собою представляє розчинений полімер. Для цього, перш за все, треба проаналізувати специфіку проходження процесів розчинення полімера у розчиннику на етапі створення основи — вихідного двокомпонентного розчину PP1 (рис. 1). З літературних джерел відомо [11, 22], що за своєю природою полімерні ланцюжки мають певну гнучкість, завдяки якій макромолекули зігнуті і тому полімер має розпушену структуру з великими міжмолекулярними порожнинами. На першій стадії розчинення відбувається набухання полімеру — молекули розчинника дифундують у полімер і спочатку заповнюють міжмолекулярні порожнини. Надалі, в міру збільшення об'єму розчинника, відбувається розсування макромолекул полімеру внаслідок зміни ефективних радіусів полімерних клубків та відстані між їх центрами мас із одночасним збереженням суцільності полімерного тіла. Подальша інтенсифікація процесу набухання приводить до досягнення умови виникнення певних областей у структурі макромолекули полімеру, які характеризуються антипаралельним розташуванням сегментів, і з'являються ділянки з високим ступенем впорядкованості (кристаліти) [23]. Водночас такі кристаліти виявляються у переважній кількості і формують центр елементарної фібрили, при цьому чергуючись з аморфними ділянками [10]. У свою чергу зовнішня частина елементарної фібрили представляє собою паракристалічну зону із великою кількістю вільної поверхневої енергії, завдяки якій елементарні фібрили схильні до бічного агрегування із утворенням мікрофібрил. Однак за умов подальшого перемішування і відповідно перевищення оптимального часу набухання настає такий момент,

коли молекули полімеру достатньо відсунуті, і починають відриватись одна від одної, переходячи в розчин.

Проте, якщо до остаточного переходу у розчин до системи ввести деяку кількість пластифікатору ДБФ, водночас із розсуванням макромолекул ЕЦ змінюватимуться їх конформації внаслідок адсорбції молекули ДБФ на поверхні макромолекули ЕЦ [14]. При цьому матиме місце утворення більш дрібних кристалічних зон через зниження вірогідності досягнення умов антипаралельного розташування сегментів макромолекули. Таким чином, одержаний пластифікований розчин представлятиме собою переважно аморфну систему із деякою концентрацією кристалічних включень. Однак навіть наявність пластифікатора не може виключати можливості розпаду макромолекули ЕЦ на більш дрібні складові за умов подальшого проведення розчинення через наявність у макромолекули ЕЦ так званих “слабких місць” (у роботі [11] поряд із замкненими пірними циклами передбачають існування відкритих ланцюжків без напівацетального зв'язку $C_{(1)} \rightarrow C_{(5)}$).

Отже, суттєва зміна реологічної поведінки одержаних розчинів полімеру пояснюється істотною зміною структури розчинів внаслідок додавання різної кількості пластифікатору ДБФ.

Загалом специфічна зміна деяких реологічних характеристик пластифікованих трикомпонентних розчинів є цілком логічною. Зокрема, зростання Vd і зниження η_0 повністю узгоджується зі специфікою структуроутворення внаслідок проведення пластифікації. Подібне явище зумовлене тим, що утворені дрібні кристалічні зони, розмір і кількість яких цілком ймовірно залежатиме від особливостей взаємодії полімер — пластифікатор, виконували роль дисперсно-зміцнюючої фази, тим самим підвищуючи пружні властивості системи. У свою чергу, зниження в'язкості розчинів обумовлене зменшенням межі міцності структури (рис. 5). Проте у випадку розчину PP16 із 22.5 % мас. ДБФ зниження в'язкості η_0 майже у 4 рази пояснюється найнижчою межею міцності через те, що, можливо, у випадку PP16 деформуванню піддається полімерна система із бімодальним розподіленням кристалітів за розміром [24].

Таким чином, додавання пластифікатору

- мы. -Киев: Наук. думка. 1986.
13. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. - М.: Химия, 1982.
14. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. -Киев: Наук. думка. 1972.
15. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
16. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. -М.: Профессия, 2007.
17. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. -М.: Химия, 1977.
18. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. -М.: Колосс, 2003.
19. Barnes H.A. Handbook of elementary rheology. -Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics: University of Wales Aberystwyth. 2000.
20. Ефремов И.Ф. // Успехи химии. -1982. -2, № 2. -С. 285—304.
21. Пивинский Ю.Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. -СПб.: РИО СПбГТИ (ТУ), 2001.
22. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. -М.: Книга по требованию, 2012.
23. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. -Л.: Наука. 1988.
24. Im D.-H., Hyun S.-H., Park S.-Y. et al. // Mater. Chem. Phys. -2006. -96. -P. 228—233.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича, Київ

Надійшла 12.09.2014