

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 08.04.2015. Формат 84×108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13.44.
Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 90 экз. Заказ 4204.

Типография ИД "Академперіодика" НАН України. 01004, Київ-4, ул. Терещенковская, 4.
Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 81
март
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СУББОТИН В.В., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., НИКОЛЕНКО А.С., ВОЛКОВ С.В. Сімейство триядерних кластерних халькогенгалогенідів ренію 3
- РЕПЧ Г.Г., ОРИСИК С.І., СЕВЕРИНОВСЬКА О.В., ПЕХНЬО В.І. Кореляція спектральних методів аналізу та РСА у визначенні різнотипної координації тіосемикарбазону в комплексі Ni(II) 8
- ІВАНЕНКО О.П., КОМПАНІЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез фторцирконатного скла ZBNL з частковим або повним заміщенням фторидів барію (лантану) фторидом самарію (II) 16
- ФРЕЙК Д.М., ВОЛОЧАНСЬКА Б.П. Температурні залежності теплосмностей сфалеритних кристалів кадмій халькогенідів CdS, CdSe, CdTe 20
- ЧЕРНИШОВА О.С., ОДНОВОЛОВА О.М. Комплексоутворення іонів купруму (II) з DL- α -аланіл-DL- α -валіном у мицелярних розчинах поверхнево-активних речовин 24

Електрохімія

- КОЗІН В.Х., БЛИЗНЮК А.В. Утворення гідридів германію при катодній поляризації германат-аніону в лужних електролітах 29
- ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію в розплавах на основі оксиду та хлориду кальцію 36

Органічна хімія

- РОДІК Р.В. Синтез та властивості триамінодипропоксипропан-трет-бутилкаліксарену 40
- БУШУЄВ А.С., КОЛБАСЮК О.О., ЛАГУТЕНКО М.О., ГАЛСТЯН Г.А. Кінетика окиснення етилбензену озонотріоксиною сумішшю в оцтовій кислоті 47
- ПИСАНЕНКО Д.А., ГАЙДАЙ О.В., КЛИМКО Ю.Є., АВЛЮВ В.О. 2-N-Полібензилпіразоліхлориди як складові інгібіторів кислотної корозії 52

Хімія високомолекулярних сполук

- ФАЙНЛЕЙБ О.М., ПУРІКОВА О.Г., ГАЛЛЕ К., ГРАНДЕ Д. Дослідження хімічної структури поліціанурат/полістирольних напів-ВПС 55
- БРАТИЧАК М.М., ІВАШКІВ О.П., АСТАХОВА О.Т., ГАПОНЮК Ю. Олігомери з гідроксильними групами на основі епоксидної смоли ЕД-20 59
- ШТОМПЕЛЬ В.І., РЯБОВ С.В., СІНІЛЬНИКОВ С.І., ОПАНАСЕНКО О.А. Особливості структури зшитих β -циклодекстрин-вмісних кополімерів та їх сорбційна-здатність 64

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України
Інв. № _____

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СУББОТИН В.В., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., НИКОЛЕНКО А.С., ВОЛКОВ С.В. Свойства троядерных кластерных халькогенгалогенидов рения	3
РЕПИЧ Г.Г., ОРЫСЫК С.И., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., ПЕХНЬО В.И. Корреляция спектральных методов анализа и РСА в определении разнотипной координации тиосемикарбазона в комплексе Ni(II)	8
ИВАНЕНКО А.П., КОПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез фторцирконатного стекла ZBNL с частичным или полным замещением фторидов бария (лантана) фторидом самария(II)	16
ФРЕИК Д.М., ВОЛОЧАНСКАЯ Б.П. Температурные зависимости теплоемкостей сфалеритных кристаллов кадмий халькогенидов CdS, CdSe, CdTe	20
ЧЕРНЫШЕВА О.С., ОДНОВОЛОВА А.М. Комплексообразование ионов меди(II) с DL- α -аланил-DL- α -валином в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ	24

Электрохимия

КОЗИН В.Ф., БЛИЗНЮК А.В. Образование гидридов германия при катодной поляризации германат-аниона в щелочных электролитах	29
ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Электрохимическое восстановление диоксида циркония в расплавах оксида и хлорида кальция	36

Органическая химия

РОДИК Р.В. Синтез и свойства триаминодипропокси-трет-бутилкаликсарена	40
БУШУЕВ А.С., КОЛБАСЮК А.О., ЛАГУТЕНКО М.А., ГАЛСТЯН Г.А. Кинетика окисления этилбензола озонородной смесью в уксусной кислоте	47
ПИСАНЕНКО Д.А., ГАЙДАЙ А.В., КЛИМКО Ю.Е., АВИЛОВ В.О. 2-N-полибензилпиразолийхлориды как составляющие ингибиторов кислотной коррозии	52

Химия высокомолекулярных соединений

ФАЙНЛЕЙБ А.М., ПУРИКОВА О.Г., ГАЛЛЕ К., ГРАНДЕ Д. Исследование химической структуры полицианурат/полистирольных полу-ВПС	55
БРАТЫЧАК М.Н., ИВАШКИВ О.П., АСТАХОВА Е.Т., ГАПОНЮК Ю. Олигомеры с гидроксильными группами на основе эпоксидной смолы ЭД-20	59
ШТОМПЕЛЬ В.И., РЯБОВ С.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., ОПАНАСЕНКО Е.А. Особенности структуры шитых β -циклодекстринсодержащих сополимеров и их сорбционная способность	64

УДК 546.719.23.22.13

В.В.Субботин, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, А.С.Николенко, С.В.Волков

СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ

При взаимодействии Re_2O_7 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReCl_4 с халькогенгалогенидными средами, содержащими избыток халькогена, в температурном интервале 130—280 °C получен ряд новых молекулярных ионных трехъядерных кластерных халькогенгалогенидных комплексов рения (V) общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$. Согласно данным PCA, эти соединения построены из ионных пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Chal — S, Se; Hal — Cl, Br, AlCl_4). Основа комплексов — треугольное кластерное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ — термодинамически устойчивая структура с одинарными связями Re—Re (~2.70 Å). Комплексы охарактеризованы КРС спектроскопическими данными. Тиохлорид $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ способен формировать активные каталитические центры в реакции гидрирования органических соединений. Предложен механизм этого процесса на примере гидрирования *m*-нитробензойной кислоты.

ВВЕДЕНИЕ. Химия кластерных соединений переходных металлов интенсивно развивается на протяжении последних 30 лет. Интерес к кластерным соединениям обусловлен многообразием координационных возможностей входящих в их состав элементов, что приводит к широкому спектру кристаллических структур, порой с уникальными свойствами. Подобные соединения могут направленно модифицироваться и за счет замены отдельных атомов в кластерных ядрах, и посредством варьирования природы окружающих их лигандов, что позволяет рассматривать кластерные соединения как модельные объекты для изучения природы межатомных взаимодействий, выяснения роли отдельных элементов в устойчивости и свойствах веществ со сложной геометрической и электронной структурой. Развитие химии металлокластерных соединений и поиски путей синтеза новых веществ с разнообразной стехиометрией, структурой и свойствами необходимы не только для углубления теоретических представлений о природе металлокластеров, но и для выявления новых сфер их практического использования в различных областях химии и технологии.

Кластерные халькогенгалогенидные соединения переходных металлов, и рения в частности, привлекают особое внимание благодаря сверхпроводящим, каталитическим, люминесцентным и другим свойствам. Для рения известны трех-, четырех- и шестиядерные [1—5] кластерные халь-

когенгалогениды. Началом семейства трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (Chal — S, Se, Hal — Cl, Br) послужило соединение $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, впервые полученное коллективом исследователей под руководством С.В.Волкова [6]. В его основе лежит кластерное треугольное ядро $[\text{Re}_3]$, сам кластер имеет катион-анионное строение $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}_6^-$ СГ. Впоследствии и С.В.Волков, и J.Beck [7] синтезировали ряд соединений — аналогов тиохлорида $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$.

Цель настоящей работы — обсуждение условий формирования треугольного кластерного ядра $[\text{Re}_3]$ в синтезе как известных, так и новых трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения, а также выяснение строения этих соединений и их КРС спектроскопических характеристик. Отдельно рассматриваются их каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Все трехъядерные кластерные халькогенгалогениды рения получали в среде моногалогенидов халькогенов. Электронное строение молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$ (Chal — S, Se, Hal — Cl, Br) характеризуется относительно низко лежащими (~12.5 эВ) связывающими МО с преимущественным вкладом атомов халькогена, что определяет существование в этих средах цепочечных элементов структуры со связями S—S, Se—Se, S—Se. Наличие относительно низко расположенной несвязывающей МО определяет их акцепторные свойства, то есть

возможность образования дополнительных связей (молекулы Se_2Hal_2 являются димерами). Необходимо также учитывать протекание в среде моногалогенидов халькогенов восстановительных ($\text{Chal}^{+1} \rightarrow \text{Chal}^0 \rightarrow \text{Chal}^{-2}$), а в присутствии кислорода и галогенов — окислительных ($\text{Chal}^{+1} \rightarrow \text{Chal}^{+2} \rightarrow \text{Chal}^{+4}$) процессов. Термораспад молекул моногалогенидов халькогенов в интервале температур 130–227 °C происходит по схеме: $\text{Chal}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}_n + \text{ChalHal}_m$. Потенциальными лигандами в среде моногалогенидов халькогенов могут служить галогенид- (Hal^-) и халькогенид- (Chal^{2-}) ионы. В образовании кластеров наибольшую существенную роль играют полиидентатные одноатомные ($\mu\text{-Chal}^{2-}$, $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$), полиатомные ($\mu\text{-Chal}_2^{2-}$), полимерные (Chal_n) лиганды. Поэтому подбирать условия для синтеза кластеров необходимо с учетом этих обстоятельств.

Общим в методиках получения всех трехъядерных халькогенгалогенидов рения (табл. 1) является проведение синтезов в инертной атмосфере. Синтезы с участием оксида рения (VII)

Т а б л и ц а 1

Способы получения трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения

Соединение	Схема синтеза	t , °C
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$6\text{ReOCl}_4 + 27\text{S} \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 3\text{SO}_2 + 5\text{S}_2\text{Cl}_2^*$ (в среде монохлорида серы)	200
	$6\text{ReCl}_4 + 2\text{S} + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 11\text{Cl}_2^{**}$	130
	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 21\text{S} + 14\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2$	200
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 25\text{S}_2\text{Br}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 21\text{SO}_2 + \text{S} + 11\text{Br}_2$	200
	$3\text{Re}_2\text{S}_7 + 7\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 7\text{S}$	200
	$6\text{ReBr}_4 + 2\text{S} + 6\text{S}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7 + 11\text{Br}_2^{**}$	180
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$	$6\text{ReBr}_4 + 2\text{Se} + 6\text{Se}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 11\text{Br}_2^{**}$	220
	$6\text{ReBr}_4 + 12\text{Se} + 2\text{SeBr}_4 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 9\text{Br}_2^{**}$ (в среде тетрабромид кремния)	250
$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$6\text{ReCl}_4 + 12\text{Se} + 2\text{SeCl}_4 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 9\text{Cl}_2^{**}$	230–280
	$2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7 + 7\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 7\text{Se}_2\text{Br}_2^{**}$	
	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 11\text{S}_2\text{Cl}_2 + 14\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2 + \text{SCl}_2 + 10\text{Cl}_2$	200
$\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 41\text{S} + 14\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7 + 21\text{SO}_2 + 20\text{Se}$	200
$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4$	$6\text{Re}_2\text{O}_7 + 4\text{AlCl}_3 + 25\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6\text{AlCl}_4 + 21\text{SO}_2 + \text{SCl}_2 + 10\text{Cl}_2$	200

* По данным работы [6], ** [7].

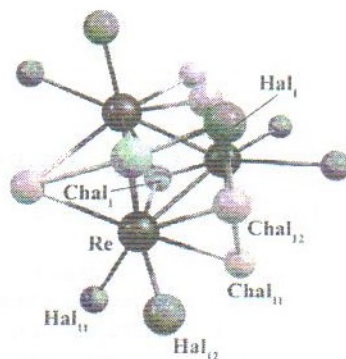


Рис. 1. Строение молекулы трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения.

осуществляли в две стадии: сначала в незапаиванном, но защищенном от воздушной влаги затвором из P_2O_5 , реакторе при 100 °C для удаления газообразного оксида серы (IV), затем в запаиванном реакторе при 200 °C.

Структура всех новых синтезированных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Они представляют собой молекулярные ионные трехъядерные кластерные халькогенгалогенидные комплексы рения (V)

общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (рис. 1). Согласно данным РСА, эти комплексы построены из ионных пар $[\text{Re}_3-(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$ ($\text{Chal} = \text{S, Se; Hal} = \text{Cl, Br, AlCl}_4$). В монохалькогенгалогенидах ионные пары находятся в частных позициях на осях симметрии 3-го порядка. Ось симметрии в каждом из комплексов проходит через Hal -анион, центр треугольного металлоостова Re_3 (перпендикулярно его плоскости) и “шапочный” лиганд $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$, находящиеся, соответственно, над и под плоскостью треугольника Re_3 . Остальные шесть атомов халькогенов формируют три перхалькогенидных мостика $\mu\text{-Chal}_2^{2-}$, перпендикулярных связям Re-Re . Каждый из этих атомов халькогенов связан с обоими атомами рения. Три атома халькогена располагаются в плоскости треугольника Re_3 , другие три атома — над этой пло-

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния в структурах трехъядерных кластерных халькогенгалогенидов рения

$d, \text{\AA}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_6][\text{AlCl}_4]$	$[\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]\text{Cl}$	$[\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_6]\text{Br}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]\text{Br}$
Re–Re	2.699	2.700	2.701	2.733	2.693	2.753
Re–Chal	2.33–2.42	2.34–2.45	2.39–2.55	—	2.35–2.47	—
Re– μ_3 -Chal	2.340	2.334	2.325	2.458	2.353	2.473
Chal–Chal _{сред}	2.04	2.02	2.20	—	2.09	—

скостью, образуя полость для анионов (Cl, Br, AlCl_4), вторично связанных с ними, шесть атомов галогенов — концевые.

Гетерохалькогенгалогенидный кластерный комплекс $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ из-за изоморфного замещения атомов серы на селен в перхалькогенидных фрагментах (что выражается в различной заселенности позиций Chal–Chal с соотношением S/Se от 30/70 до 80/20 %) в целом теряет ось симметрии 3-го порядка. С учетом этой заселенности состав соединения $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ в большей степени отвечает формуле $[\text{Re}_3(\mu_3\text{S})(\mu\text{-S}_{1.2}\text{Se}_{0.8})_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$. Как и следовало ожидать, появление атомов селена с большим (1.93 Å), чем у серы (1.82 Å), атомным радиусом приводит к удлинению связей (Re–Chal) и (Chal–Chal) в структуре комплекса $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ по сравнению с комплексом $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ (табл. 2). Атом серы $\mu_3\text{-S}^{2-}$ занимает вершинно-пирамидальное положение и в этой позиции замещение серы на селен не зафиксировано.

Степень замещенности серы на селен в перхалькогенидных мостиках комплекса $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$ также показывает, что селен легче внедряется в транс-положения по отношению к $\mu_3\text{-S}^{2-}$ -лиганду, так как атомы серы в этих положениях более лабильны. В этом комплексе впервые зафиксирована совместная координация рения атомами серы и селена в мостиках $\mu\text{-SSe}^{2-}$. Среднее расстояние Re–Re в соединениях составляет от 2.693 до 2.753 Å (табл. 2), что характеризует одинарную связь металл–металл. Координационное число рения равно 9.

Средние длины связей Re–Chal не эквивалентны для разных типов атомов халькогенов: самые короткие из них — это связи $\text{Re}-\mu_3\text{-Chal}^{2-}$; перхалькогенидные лиганды координированы так, что длины связей $\text{Re}-\mu\text{-Chal}^{2-}_{\text{ис}}$ (для атомов халькогенов, находящихся в плоскости класте-

ра) длиннее, чем связи $\text{Re}-\mu\text{-Chal}^{2-}_{\text{транс}}$ (для атомов халькогенов, находящихся в транс-положении по отношению к $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ лиганду). Это справедливо для всех комплексов (табл. 2).

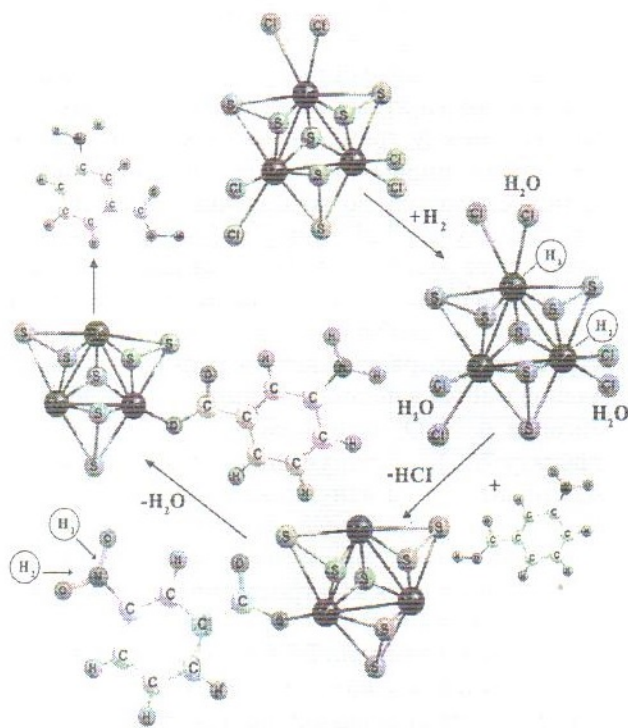
Отдельно следует рассмотреть взаимодействие анионного атома галогена, находящегося в полости между тремя атомами халькогенов из перхалькогенидных мостиков, расположенных в транс-положении по отношению к “шапочному” лиганду $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$ (рис. 1). Для всех комплексов среднее расстояние $\text{Hal}_1\text{---Chal}_{\text{транс}}$ почти на 1 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих халькогенов и галогена. В структуре тетрахлоралюминатной соли анион также располагается в полости напротив “шапочного” лиганда $\mu_3\text{-S}$. Однако, благодаря стерическому эффекту AlCl_4^- , средняя длина связи Cl–S на 0.6 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора, что определенно свидетельствует в пользу слабого вторичного связывания, на которое накладывается электростатическое притяжение катион–анион.

Имея доказанную PCA структуру трехъядерных кластерных комплексов рения, используя фрагментарный подход и литературные данные, можно более-менее однозначно интерпретировать их колебательные спектры (табл. 3). Для трех соединений $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ записаны спектры комбинационного рассеивания света (КРС). К валентным колебаниям связи Re–Re отнесены интенсивные линии в области 170–185 см^{-1} [8]. В спектрах тиохлорида и селенохлорида рения к валентному колебанию связи Re–Cl отнесены линии в области 300–320 см^{-1} [9]. Линии в области 101–160 см^{-1} в спектре тиохлорида рения соответствуют деформационным колебаниям связи Re–Cl [8]. К валентным колебаниям связей Re–Br в спектре комплекса $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$ отнесены линии в области 230–250 см^{-1} , а линия

Таблица 3

Отнесение линий в спектрах КРС соединений $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$

Вид колебания	Частота колебания		
	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$	$\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$
$\nu \text{ Re-Re}$	180 _{ос}	170 _{ос}	185 _{ср}
$\nu \text{ Re-Hal}$	320 _{ср} 314 _{ср}	250 _с 230 _с	310 _{ос} 300 _{ос}
$\delta \text{ Re-Hal}$	160 _с 145 _с 127 _с 115 _{сл} 101 _{ср}	115 _с	
$\nu \text{ Chal-Chal}$	540 _{ос} 525 _{пл} 460 _{ср} 403 _{ср}	525 _с 510 _{ср} 450 _{сл} 395 _с	350 _{ср} 240 _{ср}
$\nu \text{ Re-Chal}$	390 _{ср} 388 _{ср} 354 _с 345 _с	335 _с 320 _с	290 _{ср} 280 _{ср}

Рис. 2. Схема гидрирования *m*-НБК в *m*-АБК в водном растворе с участием в качестве катализатора трехъядерного тиохлорида $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$.

115 см^{-1} — к деформационным колебаниям этих же связей. Области валентных колебаний связей S-S фрагментов $\mu\text{-S}_2^{2-}$ в спектрах КРС тиогалогенидов рения четко прослеживаются при 395–540 см^{-1} [9, 10]. Валентным колебаниям связей Se-Se в спектре комплекса $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ соответствует область 240–250 см^{-1} [9, 11]. Спектры обоих серусодержащих кластеров содержат линии в области 320–390 см^{-1} , которые одно-

значно относятся к валентным колебаниям связей Re-S. В спектре селеносодержащего кластера валентным колебаниям связей Re-Se соответствует область 280–290 см^{-1} (табл. 3) [9].

Исходя из известной склонности соединений рения катализировать процессы гидрирования органических веществ, мы исследовали каталитические свойства трехъядерного тиохлорида $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ в реакции гидрирования *m*-нитробензойной кислоты

(*m*-НБК) в *m*-аминобензойную (*m*-АБК) в водных и диметилформамидных растворах. Самый высокий выход *m*-АБК 96 % за 2 ч проведения реакции при температуре 70 °С, давлении водорода 0.1 МПа, концентрациях $[\text{Re}] = 4.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{m-НБК}] = 2.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л зафиксирован в случае применения $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ в водном растворе. Каталитический процесс может происходить по схеме, представленной на рис. 2. Водная суспензия тиохлорида имеет кислую реакцию, что свидетельствует о его гидролизе. Освободившиеся за счет гидролиза места в окружении рения занимают OH-группы и молекулы *m*-НБК, после чего происходит непосредственное гидрирование нитрогруппы за счет сорбированного на кластере водорода и получение продукта катализа — *m*-АБК.

Таким образом, независимо от исходного соединения рения (Re_2O_7 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReCl_4) в средах моногалогенидов халькогенов с избытком халькогена и в температурном интервале 130–280 °С образуются трехъядерные кластерные халькогенгалогенидные комплексы рения (V) общего состава $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ (Chal – S, Se, Hal – Cl, Br). В их основе лежит треугольное кластерное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ — термодинамически устойчивая структура с одинарными связями Re-Re (~2.70 Å). Трехъядерный кластер рения $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ может формировать активные каталитические центры в реакции гидрирования органических соединений.

РЕЗЮМЕ. При взаємодії Re_2O_7 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReCl_4 з халькогенгалогенідами середовищами, що містять надлишок халькогену, у температурному інтервалі 130–280 °С отримано ряд нових молекуляр-

них іонних триядерних кластерних халькогенгалогенідних комплексів ренію(V) загального складу $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$. Згідно з даними PCA, ці сполуки побудовані з іонних пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ ($\text{Chal} = \text{S, Se; Hal} = \text{Cl, Br, AlCl}_4$). Основа комплексів — трикутне кластерне ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$ — термодинамічно стійка структура з одинарними зв'язками Re-Re (~ 2.70 Å). Комплекси охарактеризовано КРС спектроскопічними даними. Тіохлорид $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ здатен формувати активні каталітичні центри у реакції гідронування органічних сполук. Запропоновано механізм цього процесу на прикладі гідронування *m*-нітробензойної кислоти.

SUMMARY. A number of molecular ionic trinuclear cluster chalcogen halide complexes of rhenium(V) of the general composition $\text{Re}_3\text{Chal}_7\text{Hal}_7$ have been obtained by the interaction of Re_2O_7 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReCl_4 with chalcogen halide media containing excess chalcogen in a temperature range of 130–280 °C. According to the data of an X-ray structural analysis, these compounds are made up of $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})(\mu\text{-Chal})_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ ion pairs ($\text{Chal} = \text{S, Se; Hal} = \text{Cl, Br, AlCl}_4$). The basis of the complexes is a triangular cluster $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Chal})]$, a thermodynamically stable structure with single Re-Re bonds (~ 2.70 Å). The structure of the complexes has been confirmed by Raman spectroscopic studies. The $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ thioclauride is able to form active catalytic centers in the hydrogenation reaction of organic compounds. A mecha-

nism of this process is proposed for *m*-nitrobenzoic acid hydrogenation as an example.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 1—11.
2. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Федин В.П. // Успехи химии. -1985. -54, № 4. -С. 694—719.
3. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. -1999. -40, № 6. -С. 1183—1201.
4. Schulz Lang E., Abram U., Struhle J. // Z. anorg. und allg. Chem. -1996. -622, № 2. -S. 251—253.
5. Gabriel J.-C., Boubekeur K., Batail P. // Inorg. Chem. -1993. -32, № 13. -P. 2894—2900.
6. Тимошенко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 8. -С. 1062—1066.
7. Beck J., Müller-Buschbaum K. // Z. allg. Chem. -1999. -625. -P. 1212—1216.
8. Hajba L., Mink J., Kühn F.E., Goncalves I.S. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -359. -P. 4741—4756.
9. Янко О.Г., Фокина З.А., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 3—7.
10. Колесов Б.А., Федин В.П., Кузьмина О.А., Федоров В.Е. // Координац. химия. -1987. -13, № 6. -С. 771—777.
11. Баранец С.А., Фокина З.А., Демченко П.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 9. -С. 3—9.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт физики полупроводников
им. В.Е.Лашкарёва НАН Украины, Киев

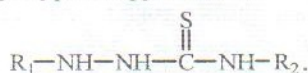
Поступила 22.12.2014

Г.Г.Репіч, С.І.Орисик, О.В.Северинівська, В.І.Пехньо

КОРЕЛЯЦІЯ СПЕКТРАЛЬНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ТА РСА У ВИЗНАЧЕННІ РІЗНОТИПНОЇ КООРДИНАЦІЇ ТІОСЕМИКАРБАЗОНУ В КОМПЛЕКСІ Ni(II)

Синтезовано та виділено в кристалічному стані новий катіонний комплекс Ni(II) з різнотипною координацією двох молекул саліциліденгідразону алілтіосемикарбазону. Дослідження його структури методом рентгеноструктурного аналізу показало наявність коротких контактів між оксигенами феноксильних ядер двох сусідніх молекул комплексу, що свідчить про участь цих атомів в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків та вказує на координацію однієї з молекул ліганду в молекулярній формі без депротонізації OH-групи феноксильного ядра. Визначено ІЧ, РФС, ЕСП та MALDI мас-спектрометричні характеристики, які також вказують на перебування молекул ліганду одночасно в молекулярній та аніонній формах.

ВСТУП. Тіосемикарбазони (ТСК, карботіоаміди) — сполуки, молекули яких містять наступний структурний фрагмент:



Це ефективні хелатуючі реагенти [1–4], що здатні утворювати стійкі координаційні сполуки з іонами перехідних металів завдяки можливості введення відповідних функціональних груп у положення замісників R_1 , R_2 , з додатковими донорними центрами в сприятливих для хелатоутворення позиціях, що розширює координаційні можливості тіосемикарбазонів і дозволяє легко отримувати нові полідентатні лігандні системи та моно-, бі- і поліядерні комплекси на їх основі [2, 5].

Введення саліцилового фрагменту до складу ТСК збільшує дентатність та значно розширює координаційні властивості лігандної системи. Здатність останнього до тіон-тіольної ізомерії та присутність OH-групи саліцилового фрагменту дає можливість для координації ліганду у формі моно- (HL^-) [6, 7] чи діаніона (L^{2-}) [8, 9], а також у молекулярній формі [10, 11] (схема 1). Таке різноманіття форм ліганду, спроможних до координації, приводить до утворення, залежно від умов синтезу та заряду металу-комплексотворювача, катіонних, аніонних та молекулярних (внутрішньоконпліксних) сполук [12–14]. Водночас з цим наявність різних, з позиції теорії ЖМКО, донорних атомів сприяє проходженню кон-

курентної координації. Три основні способи координації молекули тіосемикарбазону саліцилового альдегіду наведено на схемі 1. В якості лігандної системи нами обрано саліциліденгідразон алілтіосемикарбазону (СГАТ-СК) (схема 2).

У попередніх роботах [15–19], проведених в ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України та ІОХ НАН України, було досліджено комплексотворення цього ліганду з рядом іонів перехідних металів Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , представлено спектральну та структурну характеристики отриманих сполук та показано можливість використання цього ТСК для екстракційного вилучення Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} з кислих і нейтральних водних розчинів — відходів

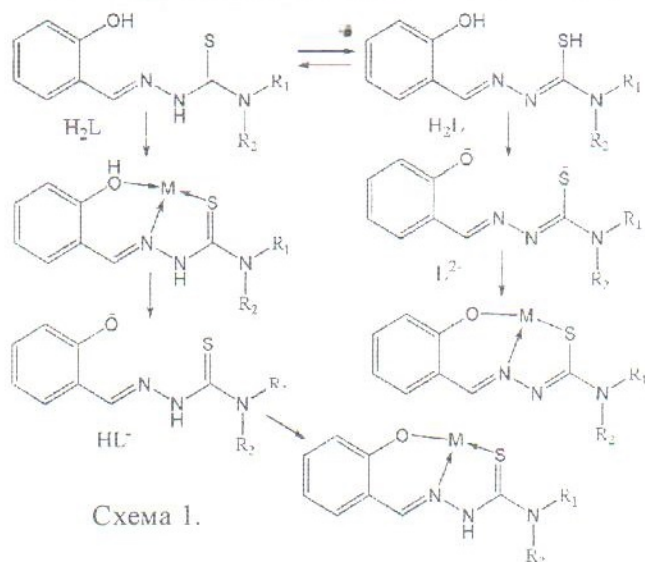
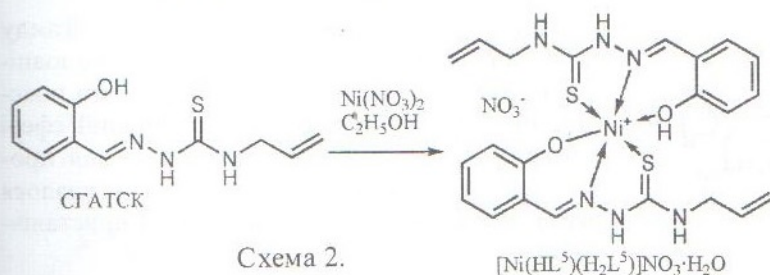


Схема 1.



гальванічних процесів [18]. Особливістю даного тіосемикарбазону є наявність алільного фрагменту, який, в залежності від умов синтезу, може підлягати різного роду хімічним перетворенням. У роботах [15, 18] встановлено, що рН впливає не тільки на таутомерію, але і на здатність даного тіосемикарбазону до циклізації.

Дана робота є продовженням циклу робіт [15–19], приведено синтез та показано кореляцію спектральних та РСА-даних по дослідженню різнотипної координації двох молекул тіосемикарбазону в новому комплексі Ni(II) катіонного характеру з октаедричною формою координаційного поліедру.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакцію комплексоутворення $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ із СГАТСК проводили в нейтральному середовищі, в результаті чого отримано комплекс зеленого кольору з октаедричною формою координаційного вузла (схема 2). На відміну від раніше одержаних комплексів Fe(III), Co(III), Cu(II) [19] у досліджуваній сполуці одна молекула тіосемикарбазону координована в нейтральній формі, а друга — в монодепротонованій. Комплекс кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P2_1/c$, табл. 1. Асиметрична одиниця містить дві незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою. Чисельні значення структурних параметрів представлені попарно для аналогічних структурних фрагментів незалежних молекул А і В.

Координаційні поліедри обох атомів Ni мають незначно викривлену октаедричну будову і сформовані атомами S(1), S(2) карботіоаміду, N(1), N(4) азометинової групи та O(1), O(2) фенокисильного ядра двох тридентатно хелатно координованих молекул ліганду за стандартним O,N,S-способом (рис. 1). Утворені 5- та 6-членні хелатні ме-

талоцикли не є абсолютно плоскими і деформовані у конформацію ванни. В зовнішню сферу комплексу входять нітрат-іон та молекула води. Валентні кути біля атомів Ni знаходяться в межах $84.3\text{--}99.5^\circ$.

Через невисоку якість експерименту не вдалося встановити з різницевого синтезу Фур'є присутність ато-

мів водню для всіх атомів у структурі. Але положення нітрат-іонів та молекули води, які утворюють короткі контакти з N(2), N(3) та N(5), N(6) [20] (рис. 1), підтверджує присутність атомів водню на обох нітрогенах карботіоамідних фрагментів, що разом зі значеннями довжин зв'язків S(1)–C(8), S(2)–C(12) та N(2)–C(8), N(5)–C(19) вказує на координацію обох молекул ліганду в тіонній таутомерній формі (табл. 2).

Координовані молекули лігандів не є плоскими, хоча і складаються з двох планарних фра-

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{S}_4$
Молекулярна маса	1210.62
Кристалографічна система, просторова група	Моноклінна, $P2_1/c$
Елементарна комірка, Å	$a = 10.593(17)$, $b = 27.332(3)$, $c = 20.177(3)$, $\beta = 103.770(12)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	5674.1(14)
Z, розрахована густина, мг/мм ³	4, 1.417
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.879
$F(000)$	2504
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.1×0.02×0.01
Діапазон θ , град	2.86–20.00
Обмеження індексів	$-10 \leq h \leq 10$, $-26 \leq k \leq 26$, $-19 \leq l \leq 19$
Накопичені відбиття / унікальні	34742 / 5282
Завершеність до θ_{max} , %	0.997
Макс./мін. пропускання	0.9913 / 0.9172
Дані / обмеження / параметри	5282 / 22 / 689
Критерій узгодження F^2	0.957
Кінцевий індекс R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0810$, $wR_2 = 0.1475$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.1992$, $wR_2 = 0.1817$
Макс./мін. дифракційні піки, е, Å ⁻³	0.446 / -0.351

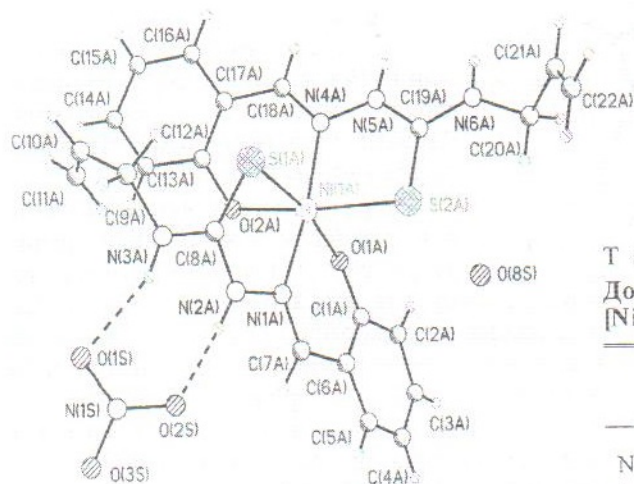


Рис. 1. Кристалічна структура комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

гментів — саліцилового і карботіоамідного. Середнє відхилення від абсолютної плоскої конфігурації для саліцилових O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–C(7), O(2)–C(12)–C(13)–C(14)–C(15)–C(16)–C(17)–C(18) фрагментів складає [0.0281; 0.0144 Å], [0.0124; 0.0212 Å], а для карботіоамідних N(1)–N(2)–C(8)–S(1)–N(3)–C(9) та N(4)–N(5)–C(19)–S(2)–N(6)–C(20) — [0.0628; 0.0529 Å], [0.0085; 0.0174 Å]. Значення двогранного кута між площинами саліцилових та карботіоамідних фрагментів складає 28.0, 25.7° та 19.0, 11.2° для двох молекул ліганду в складі комплексної частки відповідно. Алільні замісники біля атомів N(3) мають ортогональну орієнтацію по відношенню до площин карботіоамідних фрагментів. Торсіонний кут C(8)–N(3)–C(9)–C(10) становить 88.47, 87.25°. Алільний замісник біля атома N(6A) розупорядкований по двом позиціям (A і C) з поворотом навколо одинарного зв'язку C(20)–C(21). Торсіонні кути N(6A)–C(20A)–C(21A)–C(22A), N(6A)–C(20C)–C(21C)–C(22C) дорівнюють 125.73° та –11.13° відповідно.

Аналіз кристалічної упаковки комплексу показав наявність коротких контактів між координованими атомами оксигену феноксільних ядер $O(1A)...O(1B)$, $O(2A)...O(2B)$ 2.423 та 2.43 Å відповідно (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів $O-O$ — 3.04 Å [20]), що вказує на наявність сильних водневих зв'язків між даними атомами і дає можливість припустити різ-

нотипну координацію двох молекул ліганду [12]. Одна молекула координована як моноаніон, а друга — в молекулярній формі, що пояснює присутність нітрат-іона в зовнішній сфері комплексу, хоча локалізувати положення протонів на оксигенах фенокисільних ядер не вдалося через низьку якість експерименту. В кристаліч-

Таблиця 2
Довжини зв'язків та кути в структурі комплексу
 $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, град
Ni(1A)–N(1A)	1.988(10)	N(1A)–Ni(1A)–N(4A)	172.4(6)
Ni(1A)–N(4A)	2.017(10)	N(1A)–Ni(1A)–O(1A)	86.4(5)
Ni(1A)–O(1A)	2.066(9)	N(4A)–Ni(1A)–O(1A)	99.6(4)
Ni(1A)–O(2A)	2.133(9)	N(1A)–Ni(1A)–O(2A)	90.4(4)
Ni(1A)–S(1A)	2.387(4)	N(4A)–Ni(1A)–O(2A)	85.6(5)
Ni(1A)–S(2A)	2.456(4)	O(1A)–Ni(1A)–O(2A)	83.8(3)
Ni(1B)–N(4B)	2.002(12)	N(1A)–Ni(1A)–S(1A)	84.3(4)
Ni(1B)–N(1B)	2.031(11)	N(4A)–Ni(1A)–S(1A)	89.3(3)
Ni(1B)–O(2B)	2.059(8)	O(1A)–Ni(1A)–S(1A)	168.9(3)
Ni(1B)–O(1B)	2.070(8)	O(2A)–Ni(1A)–S(1A)	90.3(2)
Ni(1B)–S(2B)	2.357(4)	N(1A)–Ni(1A)–S(2A)	99.3(3)
Ni(1B)–S(1B)	2.396(4)	N(4A)–Ni(1A)–S(2A)	85.7(4)
S(1A)–C(8A)	1.617(14)	O(1A)–Ni(1A)–S(2A)	89.3(3)
S(2A)–C(19A)	1.676(14)	O(2A)–Ni(1A)–S(2A)	167.8(2)
S(1B)–C(8B)	1.698(13)	S(1A)–Ni(1A)–S(2A)	98.02(15)
S(2B)–C(19B)	1.60(2)	N(4B)–Ni(1B)–N(1B)	173.4(5)
N(2A)–C(8A)	1.366(15)	N(4B)–Ni(1B)–O(2B)	88.0(5)
N(2B)–C(8B)	1.334(14)	N(1B)–Ni(1B)–O(2B)	90.4(4)
N(5A)–C(19A)	1.357(15)	N(4B)–Ni(1B)–O(1B)	96.2(4)
N(5B)–C(19B)	1.352(18)	N(1B)–Ni(1B)–O(1B)	89.9(4)
O(1A)–C(1A)	1.332(15)	O(2B)–Ni(1B)–O(1B)	81.4(3)
O(1B)–C(1B)	1.342(15)	N(4B)–Ni(1B)–S(2B)	82.4(5)
O(2A)–C(12A)	1.365(14)	N(1B)–Ni(1B)–S(2B)	100.2(3)
O(2B)–C(12B)	1.305(16)	O(2B)–Ni(1B)–S(2B)	166.4(3)
N(1A)–C(7A)	1.305(15)	O(1B)–Ni(1B)–S(2B)	90.0(2)
N(1B)–C(7B)	1.271(14)	N(4B)–Ni(1B)–S(1B)	92.7(3)
N(4A)–C(18A)	1.307(15)	N(1B)–Ni(1B)–S(1B)	81.0(4)
N(4B)–C(18B)	1.281(16)	O(2B)–Ni(1B)–S(1B)	93.6(3)
		O(1B)–Ni(1B)–S(1B)	169.6(3)
		S(2B)–Ni(1B)–S(1B)	96.49(15)

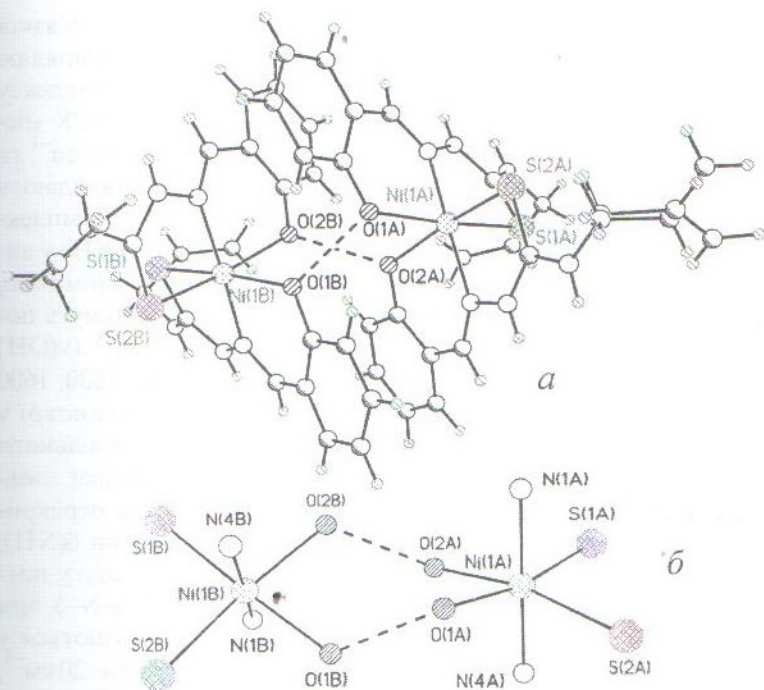


Рис. 2. Асиметрична одиниця (а) та фрагмент димеризації (б) комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ній структурі молекули комплексу утворюють макроциклічні димери (рис. 2, а, б), які з'єднані між собою сіткою водневих зв'язків $\text{N} \cdots \text{O}$, $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (табл. 3). Хоча локалізувати протони на зовнішньосферних молекулах води не вдалося, короткі контакти $\text{O}(7\text{S}) \cdots \text{O}(4\text{S})$ та $\text{O}(7\text{S}) \cdots \text{O}(8\text{S})$ свідчать про участь цих атомів у формуванні міжмолекулярних водневих зв'язків.

Слід відмітити, що координація двох молекул ліганду одночасно в протонованій та депротонованій формах можуть ускладнити або зробити неможливим правильну інтерпретацію будови таких сполук за відсутності рентгеноструктурного аналізу. В деяких випадках навіть наявність структури може привести до неправильних висновків щодо ступеня окиснення центрального атома, оскільки іноді важко чи взагалі неможливо виявити з рентгеновського експерименту протон на недепротонованій молекулі ліганду, особливо, якщо кристал був недостатньо якісним для проведення РСА [21]. Щоб запобігти цьому, слід звертати увагу на не-

звичайні ступені окиснення центрального атома, встановленого емпірично за даними рентгеноструктурного аналізу. Якщо фенільний окисген недепротонований, то він має бути задіяний в утворенні водневого зв'язку з будь-яким атомом акцептора, що приводить до короткого контакту (значно менше суми ван-дер-ваальсових радіусів) між оксигеном OH -групи та атомом акцептора. Або для вирішення цього питання потрібно використати інші методи для підтвердження ступеня окиснення центрального атома, наприклад метод рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС).

На основі РФС нами встановлено валентність металу по визначенні енергії зв'язку $\text{Ni } 2p$ -електронного переходу. Аналіз РФС сполуки 1 показав наявність піку з енергією зв'язку 854 еВ, що відповідає двохвалентному іону нікелю (рис. 3, а) [22, 23]. Крім цього, методом РФС можна ви-

значити внутрішньосферне та зовнішньосферне розташування іонів у комплексі, що є актуальним для даної сполуки. Оскільки в зовнішній сфері розташований нітрат-іон, ми провели ана-

Т а б л и ц я 3

Водневі зв'язки в структурі комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

D-H...A	$d(\text{D}-\text{H})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(6B)-H(6NB)...O(7S)	0.86	2.10	2.91(2)	157.8
N(5B)-H(5NB)...O(7S)	0.86	2.15	2.95(2)	155.8
N(5A)-H(5NA)...O(5S)# 1 *	0.86	1.81	2.661(19)	168.5
N(6A)-H(6NA)...O(6S)# 1	0.86	1.89	2.744(18)	172.8
N(3B)-H(3NB)...O(3S)# 2	0.86	2.08	2.896(17)	157.9
N(2B)-H(2NB)...O(2S)# 2	0.86	1.96	2.807(15)	169.0
O(4S)...O(7S)			2.70(3)	
O(7S)-O(8S)			3.02(3)	
O(1A)-O(1B)			2.424(12)	
O(2A)-O(2B)			2.428(11)	

* # 1: $x, -y+1/2, z+1/2$; # 2: $x-1, y, z$.

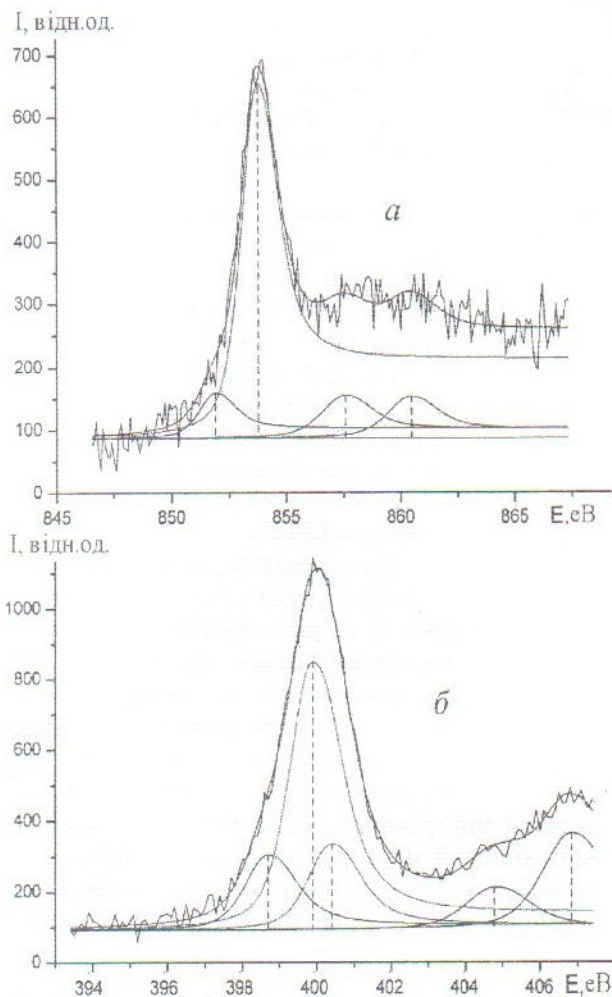


Рис. 3. Положення $Ni 2p_{3/2}$ (а) та $N 1s$ - (б) ліній у РФС комплексу $[Ni(HL)(H_2L)]NO_3 \cdot H_2O$.

ліз РФС $1s$ -електронного переходу азоту. В результаті встановлено, що $N 1s$ -лінія має три піки з енергіями зв'язку 400.0 та 404.77, 406.84 еВ. Розклад її на гаусові компоненти показав наявність декількох компонент з $E_{зв}$ 398.7, 399.9, 400.4 еВ, які відповідають трьом нееквівалентним нітрогенам N^1H , N^2H та $-N^3=$ СГАТСК (рис. 3, б). А компоненти з $E_{зв}$ 404.77, 406.84 еВ відповідають нітрогену зовнішньосферного нітрат-аніона.

Для ідентифікації недепротонованої ОН-групи фенокиського ядра СГАТСК у комплексі було використано метод ІЧ-спектроскопії. Результати показали, що високочастотна область спектру містить широкую смугу поглинання (СП) в області $3210\text{--}3257\text{ см}^{-1}$, яка, скоріше за все,

включає дві СП валентних коливань зв'язків NH і OH , які перекриваються, що і зумовлює розширення цієї СП. На відміну від комплексу високочастотна область вільного СГАТСК містить чітко виражену вузьку СП при 3399 см^{-1} та розширену — при 3167 см^{-1} , що відповідають $\nu(OH)$ фенокиського ядра та $\nu(NH)$. Комплексоутворення приводить до зсуву СП $\nu(NH)$ у високочастотну область на $\Delta\nu \sim 58\text{ см}^{-1}$. Крім того, в спектрі комплексу присутня широка смуга поглинання з максимумом при 3461 см^{-1} ($\nu(OH)$ сольватних молекул води). Дублетна ($1620, 1600\text{ см}^{-1}$) СП валентних коливань азометинової ($-C=N-$) групи, яка є характерною для вільного СГАТСК, при комплексоутворенні зазнає низькочастотного зсуву на $\Delta\nu \sim 23\text{ см}^{-1}$ та перекривається з деформаційними коливаннями $\delta(NH)$, утворюючи одну інтенсивну широкую смугу поглинання при 1597 см^{-1} . СП $\nu(-N-CS-N-)$ при 1543 та $\nu(C-O)_{\text{феніл}}$ при 1219 см^{-1} зсуваються у високочастотну область на $\Delta\nu \sim 23$ та 20 см^{-1} , що вказує на участь цих груп у координації до іона металу. Широка смуга з максимумом при 1309 см^{-1} характеризує валентні коливання аніона NO_3^- . У низькочастотній області спектра комплексу присутні СП $\nu(M-N)$ та $\nu(Ni-S)$ при 474 та 277 см^{-1} відповідно. Коливання зв'язку $Ni-O$ не вдалося достовірно ідентифікувати через їх перекривання з $\delta(CH)$ алільного фрагменту або з позаплощинними деформаційними коливаннями $\delta(CH)$ ароматичного ядра.

Для виявлення протону недепротонованої форми СГАТСК у комплексі проаналізовано дані методу MALDI мас-спектроскопії сполуки. В результаті в спектрі комплексу зареєстровано декілька піків, які відповідають фрагментам складу $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 - CH_2]$, $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 + NO_3 + H_2O]$, $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 - CH_2 + \text{синапова кислота}]$, з масами 513, 607 та 737 Da (рис. 4). Пік молекулярного іона $C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2$ з масою 527 m/z є малоінтенсивним та не може бути ідентифікований однозначно. Слід відмітити, що в умовах проведення мас-спектрометричного експерименту можуть відбуватися редокс-перетворення та процеси протонного обміну, що не дозволяє однозначно ідентифікувати пік молекулярного іона з протонованою ОН-групою фенокиського ядра. Однак наявність піку з масою 607.37 m/z однозначно вказує на встановлений склад комплексу.

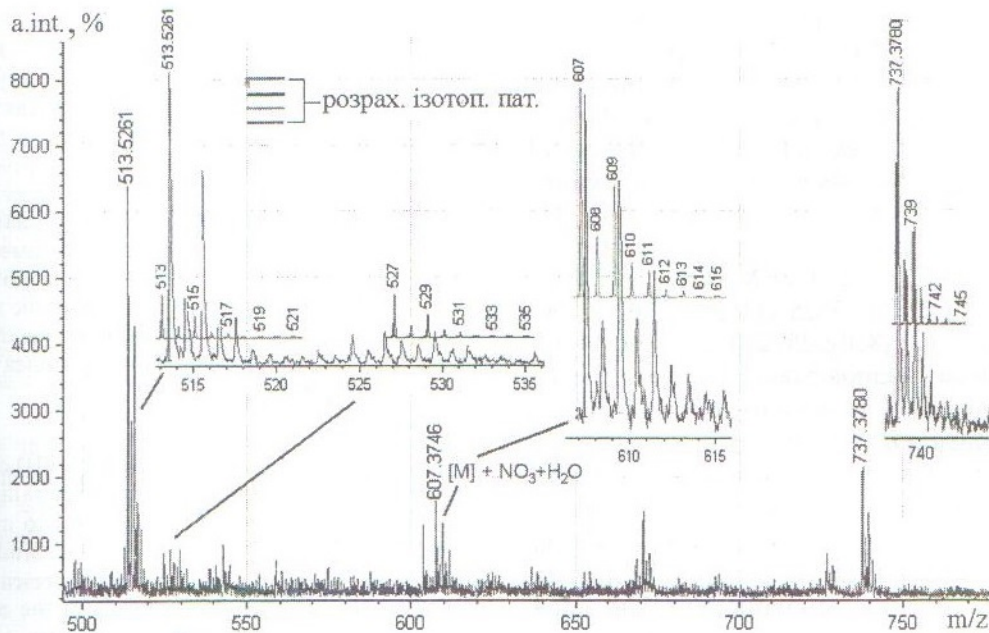


Рис. 4. Фрагмент MALDI мас-спектру комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, одержаний у рефлекторному режимі реєстрації негативних іонів.

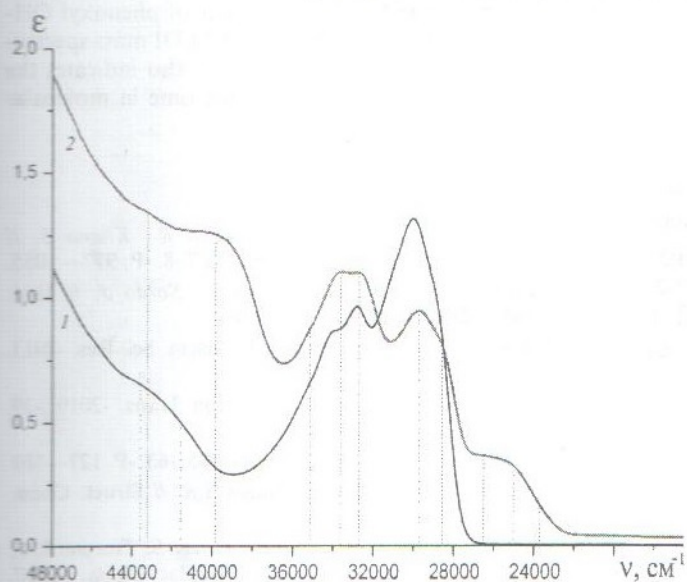


Рис. 5. ЕСП СГАТСК (1) та комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

У спектрі ЕСП досліджуваної сполуки зафіксовано зміщення смуг поглинання у низькочастотну область у порівнянні з вільним СГАТСК (рис. 5). Плечеподібні смуги при 43340 та 39830 cm^{-1} відповідають за $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи в ароматичному ядрі, зміщені відносно ліганду на $\Delta\nu =$

-148 та -1840 cm^{-1} . Такий діапазон їх зсуву може опосередковано свідчити про координацію протонованої та непротонованої форми фенокисильного ядра. СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ азометинового та карботіоамідного фрагментів зміщені на $405/98$ та $280/157 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на їх координацію до центрального іона металу. Очікувана широка плечеподібна СП переносу заряду з ліганду на метал $[\text{S} \rightarrow \text{M}]$ у комплексі спостерігається при 25730 cm^{-1} . СП $d-d$ -переходів в іоні металу (23700 , 20700 cm^{-1}) візуалізували в спектрі тільки при підвищеній концентрації комплексу до 0.1 M .

$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). До розчину (0.0364 г , 0.125 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ повільно, при перемішуванні, додали розчин СГАТСК (0.0587 г , 0.25 ммоль) у 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Утворений світло-зелений розчин залишили на кристалізацію. Через 3 доби отримали світло-зелені голчасті кристали, які відфільтрували, промили спиртом, ефіром. $T_{\text{розкл}} > 210^\circ \text{C}$. Вихід 0.053 г , 72% .

Знайдено, %: С 44.65, Н 4.32, N 16.52, S 10.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_6\text{S}_2\text{Ni}$. Розраховано, %: С 44.76, Н 4.27, N 16.61, S 10.86.

Спектр ІЧ, ν, cm^{-1} : $3461 \nu(\text{OH})$ сольватних молекул води; $3257\text{--}3210 \text{ ш } \nu(\text{OH})_{\text{PhOH}}$ та $\nu(\text{NH})$; 3066 ,

3017 $\nu(\text{=CH})_{\text{аром}}$, асиметричні і симетричні коливання $\nu(\text{=CH}_2)_{\text{аліл}}$; 2935, 2877 $\nu(\text{—CH}_2\text{—})_{\text{аліл}}$; 1597 $\nu(\text{C=N})$ та $\delta(\text{NH})$; 1566 $\delta(\text{N—CS—N})$; 1406 $\nu(\text{C—C})_{\text{Ph}}$; 1380 $\nu(\text{CS})$; 1341 $\nu(\text{—C—N—})$; 1309 $\nu(\text{NO}_3^-)$; 1239 $\nu(\text{C—O})_{\text{PhOH}}$; 1160 площинні $\delta(\text{N—CS—N})$; 1093, 1036, 990 $\nu(\text{N—N})$; 945, 900 площинні $\delta(\text{CH})$; 847, 796, 748, 717 позаплощинні $\delta(\text{CH})$; 568, 508 $\delta(\text{CH})_{\text{аліл}}$; 474 $\nu(\text{Ni—N})$; 277 $\nu(\text{Ni—S})$.

Спектр ЕСП, ν , cm^{-1} (10^{-4}M , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 43340 (1350), 39830 (1257); 33625 (1103); 32702 (1100); 29706 (950); 28560 (810); 25720 (350). Смути при 23700, 20700 cm^{-1} відповідають $d-d$ -переходам для октаедричного Ni^{2+} та візуалізуються при збільшенні концентрації комплексу до 10^{-1}M .

РСА виконували на дифрактометрі Bruker Smart Apex2 (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, $\gamma=0.71073\text{ \AA}$) при температурі -173°C , за методикою дифракції рентгівських променів на монокристалі. Дані зібрані в режимах ω - і ϕ -сканування та інтегровані програмою SAINT [24]. Корекція абсорбції проведена з використанням техніки мультисканування в програмі SADABS [25]. Структура розшифрована прямим методом і уточнена повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводневих атомів, із застосуванням пакету програм SHELXTL [26]. Водневі атоми розміщені в ідеалізованих геометричних позиціях та уточнені за моделлю вершника з $U_{\text{ізо}}(\text{H}) = nU_{\text{екв}}$, $n=1.2$. Перевірку структури здійснювали з використанням багатоцільової кристалографічної програми PLATON [27]. Дані експерименту та параметри кристалічної ґратки комплексу наведено в табл. 1.

ІЧ-спектри записано на спектрометрі Specord M80 у діапазоні частот 4000–200 cm^{-1} у таблетках KBr, електронні спектри поглинання — на спектрофотометрі Specord M40 (в інтервалі 50000–11000 cm^{-1}). Мас-спектри одержано методом матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації на приладі Autoflex II (Bruker Daltonics, Німеччина) у діапазоні 100–2000 m/z у рефлексному режимі реєстрації негативних та позитивних іонів із застосуванням синапової кислоти як матриці, сумарний мас-спектр — шляхом додавання 150 одиничних спектрів.

РЕЗЮМЕ. Синтезований і виділений в кристаллическому стані новий катіонний комплекс Ni(II)

с разнотипной координацией двух молекул салицилиденгидразона аллилтиосемикарбазона. Исследование его структуры методом рентгеноструктурного анализа показало наличие коротких контактов между кислородами феноксильных фрагментов двух соседних молекул комплекса, что свидетельствует об участии этих атомов в образовании межмолекулярных водородных связей и указывает на координацию одной из молекул лиганда в молекулярной форме без депротонизации феноксильного ядра. Выявлено ИК, РФС, ЭСП и MALDI масс-спектрометрические характеристики, дополнительно указывающие на пребывание молекул лиганда одновременно в молекулярной и анионной формах.

SUMMARY. The novel cationic Ni(II) complex has been synthesized and isolated in the crystalline state involving different types coordination of two molecules of salicylhydrazone allylthiosemicarbazone. Studying of the structure by X-ray analysis showed a presence of short contacts between phenoxyl oxygens of the neighboring complex molecules which indicates a presence of intermolecular hydrogen bonds between these atoms and shows that one of the ligand molecules is coordinated in molecular form without deprotonization of phenoxyl OH-group. The IR, XPS, UV-Vis and MALDI mass spectrometric characteristics were found that also indicates the stay of ligand molecules at the same time in molecular and anionic forms.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lobana T.S., Sharma R., Sharma R., Khana S. // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 7–8. -P. 977–1055.
2. Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Sordo J. // *Ibid.* -2000. -**209**, № 1. -P. 197–261.
3. Chandra S., Ballabh P. // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* -2013. -**1–4**, № 6. -P. 2393–2399.
4. Castineiras A., Pedrido R. // *Dalton Trans.* -2010. -39. -P. 3572–3584.
5. Padhye S. // *Coord. Chem. Rev.* -1985. -**63**. -P. 127–160.
6. Sen S., Shit S., Mitra S., Batten S.R. // *Struct. Chem.* -2008. -**19**. -P. 137–142.
7. Garcia-Reynaldos P.X., Hernandez-Ortega S., Toscano R.A., Valdes-Martinez J. // *Supramolecular Chem.* -2007. -**19**, № 8. -P. 613–619.
8. John R.P., Sreekanth A., Kurup M.R.P., Fun H.-K. // *Polyhedron*. -2005. -**24**. -P. 601–610.
9. Powell R.E., Schwalbe C.H., Tizzard G.J., van Koningsbruggen P.J. // *Acta Cryst.* -2014. -**C70**. -P. 595–598.
10. Wang Y.-T., Li H.-L., Wang J.-G. // *Z. Kristallogr.* -2010. -**225**. -P. 79–80.
11. Zimmer M., Schulte G., Luo X.-L., Crabtree R.H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1991. -**30**. -P. 193–194.
12. Shawish H.B., Paydar M., Looi C.Y. et al. // *Trans. Met. Chem.* -2014. -**39**. -P. 81–94.

13. *Yemeli E.W.T., Blake G.R., Douvalis A.P. et al. // Chem. Eur. J. -2010. -DOI: 10.1002/chem.201002100.*
14. *Li Z.-Y., Dai J.-W., Gagnon K.J., Cai H.-L. et al. // Dalton Trans. -2013. -42. -P. 14685.*
15. *Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И. // Журн. координац. химии. -2011. -31, № 2. -P. 151—154.*
16. *Bon V.V. // Acta Cryst. -2010. -C66. -P. m300—m302.*
17. *Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2012. -382. -P. 127—138.*
18. *Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O. et al. // Polyhedron. -2013. -51. -P. 211—221.*
19. *Orysyk S.I., Repich G.G., Bon V.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2014. -423. -P. 496—503.*
20. *Bondi A. // J. Phys. Chem. -1964. -68, № 3. -P. 441—451.*

21. *Gudasi K.B., Patil S.A., Bakale R.P., Nethaji M. // J. Mol. Struct. -2014. -1065—1066. -P. 179—185.*
22. *Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -1, № 3. -С. 291—318.*
23. *Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.*
24. *Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2002.*
25. *Sheldrick G.M. SADABS. -University of Gottingen, Germany, 2003.*
26. *Bruker. SHELXTL. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2001.*
27. *Spek A.L. PLATON. -University of Utrecht, The Netherlands, 2002.*

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

Надійшла 12.01.2015

О.П.Іваненко, Н.М.Компаніченко, А.О.Омельчук

СИНТЕЗ ФТОРЦИРКОНАТНОГО СКЛА ZBNL З ЧАСТКОВИМ АБО ПОВНИМ ЗАМІЩЕННЯМ ФТОРИДІВ БАРІЮ (ЛАНТАНУ) ФТОРИДОМ САМАРІЮ (II)

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізів та інфрачервоної спектроскопії визначено умови утворення скла та склокристалічних фаз, а також фазові переходи при частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію дифторидом самарію у фторцирконатних композиціях ZBNL (% мол.): $(53.5)\text{ZrF}_4-(20.0)\text{NaF}-(20.0)\text{BaF}_2-(6.5-x)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$ ($0 \leq x \leq 6.5$) (композиція I) та $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20-x)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$ ($0 \leq x \leq 20.0$) (композиція II). У композиції I безбарвне стійке скло формується при вмісті SmF_2 $0 \leq x \leq 6.5$, а в композиції II — при $0 \leq x \leq 5.0$ % мол. При більш високому вмісті дифториду самарію ($5.0 \leq x \leq 20.0$) у композиції II спостерігаються склокристалічні фази. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про каркасну будову синтезованих зразків фторцирконатного скла, утворену поліедрами ZrF_6 , в якій катіони самарію, в залежності від ступеня окиснення, мають різне місце розташування.

ВСТУП. Фторцирконатні стекла завдяки незначним оптичним втратам, високій прозорості в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру відкривають привабливі перспективи створення нових оптичних матеріалів [1, 2]. Введення до їхнього складу сполук рідкісноземельних елементів збільшує інтервал пропускання світла в зазначених діапазонах спектру, а також різницю між температурами початку кристалізації (t_x) та температурою склування (t_g), що сприяє зростанню стійкості скла. Крім того, нестехіометричні сполуки рідкісноземельних елементів надають фторцирконатним композиціям властивостей уніполярних твердих електролітів з високою провідністю, яку забезпечують аніони фтору [3].

Незважаючи на значну кількість накопиченої інформації про фторцирконатне скло [4, 5] відомості про вплив фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення на склоутворення в таких системах та їх властивості вкрай обмежені.

У даній роботі приведено результати досліджень склоутворення в системі $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{NaF}-\text{LaF}_3$ (ZBNL), рекомендованій до практичного використання [4, 5], при частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію дифторидом самарію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктом досліджень вибрано розріз системи ZBLN (% мол.): $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3$, для

якого характерна висока пропускна здатність у широкому інтервалі інфрачервоної області спектру [4, 5]. Щоб отримати склоподібні фази використовували фторид самарію (II), яким частково або повністю заміщували трифторид лантану або фторид барію. Дослідження виконані при наступному співвідношенні компонентів: $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20)\text{BaF}_2-(6.5-x)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) (композиція I) і $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20-x)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$ ($0 \leq x \leq 10.0$ % мол.) (композиція II). Для синтезу застосовували фториди цирконію, натрію, барію, лантану кваліфікації х.ч. та фторид самарію (II), який отримували за методикою, описаною в роботі [6]. Зразки одержували, нагріваючи суміші компонентів в скловуглецевому тиглі при температурах $650-850^\circ\text{C}$ у середовищі аргону, в розплавленому стані витримували 0.5–1.0 год, після чого розплав виливали на платинову або скловуглецеву платівку.

Отримані фази досліджували методами диференціально-термічного (ДТА) та рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ-спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття.

Диференціально-термічний аналіз виконували на дериватографі марки Derivatograph Q1500 system: F.Paulik—J.Paulik—L.Erdey, у платинових тиглях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — $20-800^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання — 10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -

випромінюванням методом порошку; фази ідентифікували за допомогою картотеки ASTM або Match [7].

ІЧ-спектроскопію здійснювали на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 см^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію або іодидом цезію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на приладі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 2000—2500 нм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз отриманих результатів показав, що суттєвий вплив на склоутворення в досліджуваній системі при заміщенні фторидів лантану і барію та на вміст в ній дифториду самарію чинить температура. При синтезі скла в температурному інтервалі 650—750 $^{\circ}\text{C}$ безбарвні зразки скла містили не більше 3.0 % мол. SmF_2 . З підвищенням температури до 850 $^{\circ}\text{C}$ рівноважний вміст дифториду самарію в прозорих зразках скла збільшувався до 6.5 % мол. для композиції I та 5.0 — для композиції II.

На кривих ДТА зразків складу $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20)\text{BaF}_2 - (6.5-x)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) (рис. 1) реєструється декілька термоэффектів: ендоефект склування t_g — при 234—250 $^{\circ}\text{C}$; 2 екзоефекти кристалізації t_{x1} при 321—332 і t_{x2} — 376—414 $^{\circ}\text{C}$ та ендоефект плавлення $t_{пл}$ при 460—470 $^{\circ}\text{C}$. Зі збільшенням вмісту в склі SmF_2 ($x \geq 3.0$ % мол.) на термограмах спостерігається ендоефект в області 520 $^{\circ}\text{C}$. Результати термографічних досліджень склоподібних фаз

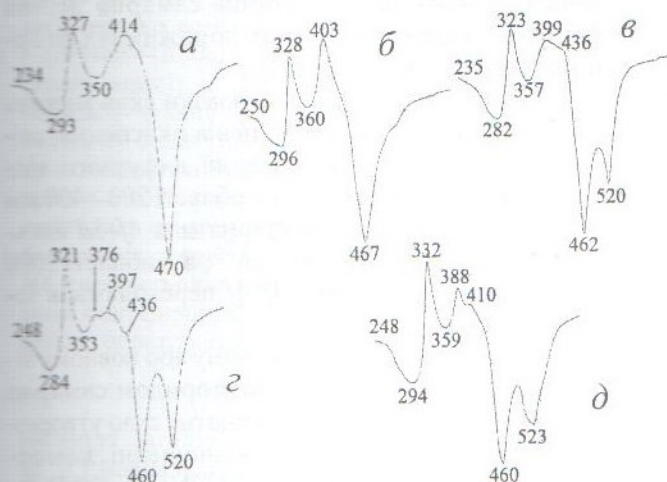


Рис. 1. Криві нагрівання зразків серії $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20)\text{BaF}_2 - (6.5-x)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$, де x , % мол.: а — 1; б — 2; в — 3; г — 4; д — 6.5

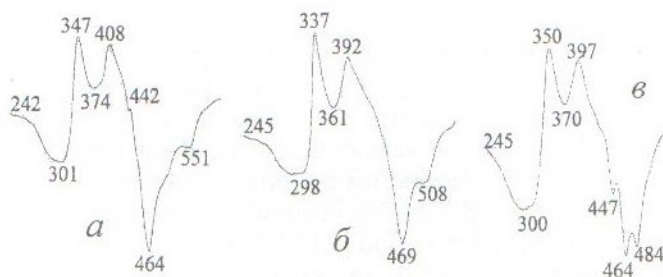


Рис. 2. Криві нагрівання зразків серії $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20-x)\text{BaF}_2 - (6.5)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$, де x , % мол.: а — 1; б — 3; в — 5.

композиції II, в яких частково заміняли фторид барію фторидом самарію, наведені на рис. 2. Температура склування (t_g) при заміщенні барію самарієм до 10.0 % мол. практично однакова для всіх зразків — 242—245 $^{\circ}\text{C}$. На термограмах спостерігаються два ефекти кристалізації: t_{x1} при 337—350, t_{x2} при 392—408 $^{\circ}\text{C}$ і термоэффекти плавлення ($t_{пл}$) в області 464—469 $^{\circ}\text{C}$.

На кривих ДТА після ефекту плавлення мають місце ендоефекти в інтервалі 484—550 $^{\circ}\text{C}$. Додаткові ендоефекти для композицій I та II можна пояснити нерівноважним станом зразків, які обумовлені утворенням та фазовими переходами складних фторцирконатних сполук натрію, барію, самарію: α -, β - BaZrF_6 , NaZrF_5 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, SmZrF_7 та SmZrF_6 [3, 8]. РФА показав, що при повному заміщенні трифториду лантану (композиція I) або частковому заміщенні фториду барію фторидом самарію II до 5.0 % мол. (композиція II) отримані зразки скла — рентгеноаморфні.

Для склокристалічних фаз композиції II при вмісті фториду самарію II більше 5.0 % мол. на дифрактограмах реєструється „гало” або збільшується площа рефлексів, які характерні для сполук α - BaZrF_6 , ZrF_4 .

Ідентифікацію фаз, які формуються у склі при синтезі, проводили, термічно обробляючи зразки в ізотермічних умовах у вакуумі. Рентгенофазовий аналіз здійснювали після витримки при заданій температурі кристалізації кожного зразка. РФА показав, що перший ефект кристалізації скла можна пояснити утворенням фаз α - та β - BaZrF_6 , NaZrF_5 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, другий — сполук складу $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ і $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, а також фторцирконатів самарію SmZrF_7 та SmZrF_6 . Інформація про утворення сполук такого складу

приведена в роботах [3, 8].

Для отриманих зразків був розрахований критерій Грубі (K) [9], який характеризує стійкість скла до кристалізації. З таблиці видно, що критерій Грубі має максимальне значення 0.65 для композиції I з вмістом фториду самарію (II) 1.0 % мол. і 0.78 для композиції II з концентрацією фториду самарію (II) 5.0 % мол..

Типові ІЧ-спектри зразків скла, що відповідають композиціям I та II приведено на рис. 3. На спектрах реєструється смуга поглинання в області 500 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr-F і характеризує коливання угруповань ZrF_n ($n = 6-8$) [8]. Смути в області $270-420\text{ см}^{-1}$ відносяться не тільки до деформаційних коливань зв'язків Zr-F , але й до валентних Sm-F .

Результати ІЧ-спектроскопії дають підстави вважати, що в досліджених композиціях скло побудоване з фторцирконатних каркасів, які скла-

даються з поліедрів ZrF_n , з'єднаних між собою містковими зв'язками. Одночасна зміна відношення Zr/Ba і Zr/Sm (композиція II) приводить до появи смуг поглинання, характерних для зв'язків Sm-F . Відсутність смуг поглинання Ba-F свідчить про те, що катіони барію розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. При значному заміщенні барію на самарій з'являються додаткові смуги поглинання, що говорить про локалізацію катіонів самарію різних ступенів окиснення в різних порожнинах фторцирконатного каркасу [10].

Композиція I				Композиція II			
SmF_2 , % мол.	Δt	$t_{\text{пл}} - t_{\text{xl}}$	K	SmF_2 , % мол.	Δt	$t_{\text{пл}} - t_{\text{xl}}$	K
0.0	120	150	0.80	0.0	120	150	0.80
1.0	93	143	0.65	1.0	105	204	0.51
2.0	78	138	0.56	3.0	92	171	0.54
3.0	88	197	0.45	5.0	105	134	0.78
4.0	73	199	0.37				
6.5	84	191	0.44				

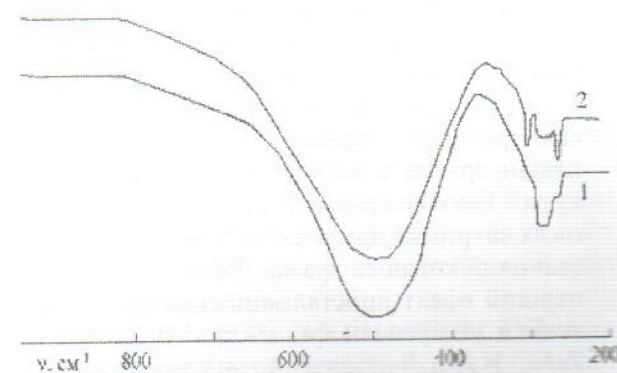


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків скла (% мол.): (53.5) ZrF_4 —(20) BaF_2 —(20) NaF —(5.5) LaF_3 —(1) SmF_2 (1); (53.5) ZrF_4 —(10) BaF_2 —(20) NaF —(6.5) LaF_3 —(10) SmF_2 (2).

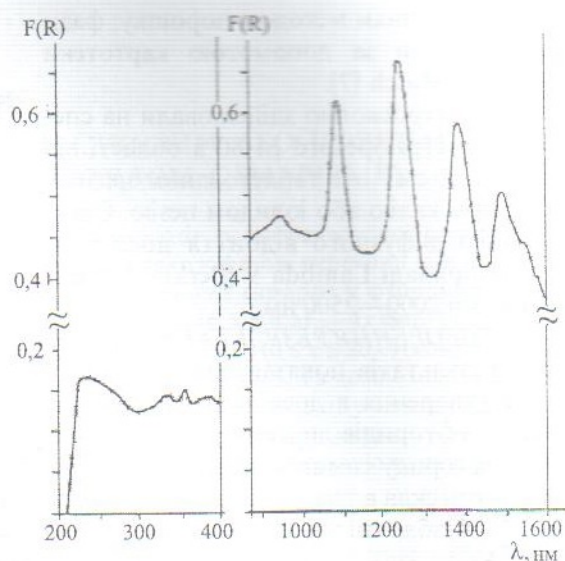


Рис. 4. Спектр дифузного відбиття зразка скла (% мол.): (53.5) ZrF_4 —(20) BaF_2 —(20) NaF —(3.5) LaF_3 —(3) SmF_2 .

даються з поліедрів ZrF_n , з'єднаних між собою містковими зв'язками. Одночасна зміна відношення Zr/Ba і Zr/Sm (композиція II) приводить до появи смуг поглинання, характерних для зв'язків Sm-F . Відсутність смуг поглинання Ba-F свідчить про те, що катіони барію розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. При значному заміщенні барію на самарій з'являються додаткові смуги поглинання, що говорить про локалізацію катіонів самарію різних ступенів окиснення в різних порожнинах фторцирконатного каркасу [10].

Про те, що синтезовані зразки скла містять сполуки самарію різних ступенів окиснення, свідчать результати спектроскопії дифузного відбиття (рис. 4). На спектрах в області $200-400\text{ нм}$ реєструється смуга, характерна для $4f-5d$ електронних переходів в іонах Sm^{2+} , а в області $2000-2200\text{ нм}$ — пов'язані з $4f-4f$ переходами в іонах Sm^{3+} [11].

ВИСНОВКИ. При частковому або повному заміщенні фториду лантану дифторидом самарію безбарвне прозоре фторцирконатне скло утворюється при наступному співвідношенні компонентів (% мол.): (53.5) ZrF_4 —(20,0) NaF —(20) BaF_2 —(6.5-x) LaF_3 —(x) SmF_2 ($0 \leq x \leq 6.5$) (композиція I). При заміщенні фториду барію в аналогічних умовах скло відповідає складу (% мол.): ZrF_4 —

(20)NaF—(20-x)BaF₂—(6.5)LaF₃—(x)SmF₂ (0 ≤ x ≤ 5.0) (композиція II). При більш високому вмісті дифториду самарію (5.0 ≤ x ≤ 20.0) у даній композиції утворюються склокристалічні фази.

Зразки скла, в яких дифторидом самарію замінено від 0 до 3.0 % мол. LaF₃ (або BaF₂) мають температуру склування в інтервалі 230—250 °С. На кривих ДТА фіксуються 2 екзоефекти кристалізації (при 320—350 та 375—415 °С), температури плавлення знаходяться в інтервалі 460—484 °С. Якщо вміст SmF₂ перевищує 3.0 % мол., на кривих ДТА зразків, які відносяться до композиції I, в температурному інтервалі 520—523 °С з'являються додаткові термоэффекти. Аналогічні термоэффекти в цьому ж інтервалі температур реєструються на кривих ДТА всіх зразків композиції II незалежно від вмісту дифториду самарію. Це може свідчити про утворення складних фторцирконатних сполук натрію, барію та самарію, а також фазові переходи деяких з них. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що фторцирконатне скло зазначених композицій має каркасну будову, утворену поліедрами ZrF_n, серед яких локалізовані катіони самарію в різних позиціях в залежності від ступеня окиснення.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціально-термічного, рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії визначено умови формування скляних та склокристалічних фаз, а також фазові переходи при частковому або повному заміненні фторидів лантану та барію дифторидом самарію в фторцирконатних композиціях ZBNL (% мол.): (53.5)ZrF₄—(20)NaF—(20)BaF₂—(6.5-x)LaF₃—(x)SmF₂ (0 ≤ x ≤ 6.5) (композиція I) та (53.5)ZrF₄—(20)NaF—(20-x)BaF₂—(6.5)LaF₃—(x)SmF₂ (0 ≤ x ≤ 20.0) (композиція II). В композиції I безбарвне стійке скло формується при вмісті SmF₂ 0 ≤ x ≤ 6.5, а в композиції II — при 0 ≤ x ≤ 5.0 % мол. При більш високому вмісті дифториду самарію (5.0 ≤ x ≤ 20.0) в композиції II спостерігаються склокристалічні фази. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про каркасну будову синтезованих зразків фторцирконатного скла, утворених з поліедрів ZrF_n, в яких

катіони самарію, в залежності від ступеня окиснення, мають різне місцепоположення.

SUMMARY. The formation conditions of glass and glass-crystalline phases as well as phase transitions in the partial or complete substitution of samarium difluoride for lanthanum and barium fluorides in ZBNL fluorozirconate compositions (% mol.): (53.5)ZrF₄—(20)NaF—(20)BaF₂—(6.5-x)LaF₃—(x)SmF₂ (0 ≤ x ≤ 6.5) (composition I) and (53.5)ZrF₄—(20)NaF—(20-x)BaF₂—(6.5)LaF₃—(x)SmF₂ (0 ≤ x ≤ 20.0) (composition II) have been determined by a differential thermal and an X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. In the composition I, colorless resistant glass is formed at a SmF₂ content of 0 ≤ x ≤ 6.5 and in the composition II at 0 ≤ x ≤ 5.0 % mol. At higher samarium difluoride content (5.0 ≤ x ≤ 20.0), glass-crystalline phases are formed in the composition II. The results of IR spectroscopy indicate the skeleton structure of the synthesized fluorozirconate glass samples (which is formed by ZrF_n polyhedra), in which the samarium cations have different position depending on oxidation state.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2001. -**XLV**, № 5-6. -С. 51—57.
2. Раков Э.Г. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 4. -С. 828—838.
3. Калинин В.Б., Гречко Е.Г., Сигаев В.Н. и др. // Физика и химия стекла. -1987. -**13**, № 2. -С. 163—167.
4. Poulain M., Soufiane A., Messadeg Y., Aegerter M.A. // Brazilian J. Phys. -1992. -**22**, № 3. -P. 205—217.
5. Phebus B., Getman B., Kiley S. et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 35-36. -P. 2631—2638.
6. Іваненко А.П., Компаніченко Н.М., Омелюк А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 6. -С. 902—908.
7. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. -Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia. 1989.
8. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
9. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. -М.: Мир, 1986.
10. Ігнат'єва Л.Н., Стремусова Е.А., Мельніченко Е.И. и др. // Физика и химия стекла. -1994. -**20**, № 2. -С. 216—220.
11. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука. 1976.

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

Надійшла 25.11.2014

УДК 538.945.7 + 544.015.4.

Д.М.Фре́йк, Б.П.Волоча́нська

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОЄМНОСТЕЙ СФАЛЕРИТНИХ КРИСТАЛІВ КАДМІЙ ХАЛЬКОГЕНІДІВ CdS, CdSe, CdTe *

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdX (S, Se, Te) кубічної фази типу сфалериту побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно з теорією функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP, визначено температурні залежності молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_P кристалів, які аналітично апроксимовано за допомогою математичного пакету Maple 14. Результати ab initio розрахунків порівняно з експериментом.

ВСТУП. Серед напівпровідників, що знайшли широке використання, відзначаються кристали сполук $A^{II}B^{VI}$. На їх основі реалізовано світлодіоди і лазери, які працюють в області ближнього інфрачервоного і видимого діапазону, оптичні фільтри, сонячні елементи, датчики рентгенівського і гамма-випромінювання, електрооптичні сенсори з високою чутливістю для когерентного детектування в області частот вище 30 ТГц [1–3].

Основні робочі параметри цих пристроїв визначаються термодинамічними параметрами кристалів. Більше того, знання їх температурних залежностей дозволить створювати нові та удосконалювати уже існуючі приладові структури. Так, зокрема, теплоємність матеріалів обумовлює не тільки кінцеву функціональність приладів, але від неї також залежать такі важливі характеристики, як теплопровідність та власне здатність утримувати надане тепло. Крім того, дослідження термодинамічних параметрів напівпровідників є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах. Слід зауважити, що у наявній літературі недостатньо даних з цих питань, а існуючі теорії розрахунку дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів [4, 5].

Сполуки $A^{II}B^{VI}$ зазвичай кристалізуються у двох фазах: кубічній типу сфалерит (просторова група $F43m$) і гексагональній типу вюрцит (просторова група $P63mc$). Температура поліморфного фазового переходу сфалерит—вюрцит CdS

знаходиться в діапазоні температур 973—1073 K [6]. Для температури переходу сфалерит—вюрцит кристалів CdSe відоме експериментально визначене значення $T = 1512$ K та розраховане — $T = 1634$ K [7]. Структура сфалериту CdTe залишається стабільною до температур поблизу точки плавлення (1365 K). Тобто сфалеритні фази кристалів кадмій халькогенідів є стабільними у достатньо широкому температурному інтервалі.

У роботі представлені результати теоретичних розрахунків молярних теплоємностей C_V і C_P сфалеритних кристалів кадмій халькогенідів CdS, CdSe, CdTe, отриманих із перших принципів ab initio, а також зроблено порівняння з експериментом.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Квантово-хімічний метод із кластерним наближенням передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [8–10]. Моделі кластерів визначали на основі характеру хімічного зв'язку Cd—X, взявши до уваги конфігурацію валентних електронів складових атомів: Cd — $4d^{10}5s^2$ і S — $3s^23p^4$, Se — $4s^24p^4$, Te — $5s^25p^4$ [3]. Тут присутні два s-валентні електрони металу та чотири p-валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі CdX має чотири сусідні атоми халькогену (металу). З цього випливає, що у двох зв'язках Cd—X беруть участь три електрони атома халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).

Для розрахунку вибрано дві моделі клас-

* Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України (реєстраційний номер 01074006768).

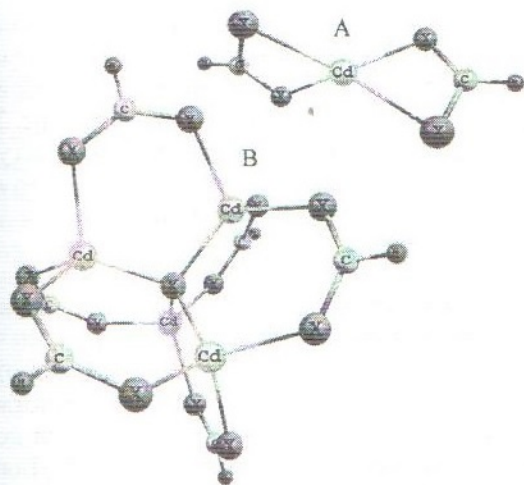


Рис. 1. Модель кластерів $\text{CdC}_2\text{H}_2\text{X}_4$ (A) і $\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_{13}$ (B) для кубічної фази кристалів CdX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

терів (рис. 1): A (простий) і B (складний). Складний кластер вибирали таким чином, щоб при відніманні від нього трьох простих залишались по одному атому Cd і X. Граничні умови ґрунтувалися на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам халькогену відповідають три електрони на два зв'язки. Тобто залишається п'ять електронів на два зв'язки, які не скомпенсовані. Для компенсації цих електронів у кластер додавали атоми карбону (C), які "забирають" чотири електрони від халькогену і ще один електрон компенсується атомом гідрогену (H). Тобто на двох атомах металу є п'ять некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

У представленому кластерному методі від величини $C_V(C_P)$ утворення більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від $C_V(C_P)$ кластера, що складається з фрагменту кристала CdX та трьох лігандів, віднімалась $C_V(C_P)$ цих лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій халькогенідів.

Теплоємності сфалеритних фаз кадмій халькогенідів розраховували за допомогою па-

кету програм Firefly (PCGmess) в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору V3LYP [11], який включає ефективний серцевинний потенціал [9]. Візуалізація просторових структур здійснювалась із застосуванням Chemcraft. Представлені підходи дозволяють розраховувати термодинамічні характеристики з достатньою точністю (у межах 2 %).

Ізобарну теплоємність у температурному інтервалі 13–300 К вимірювали на установці типу КУ-300, а у діапазоні від 300 до 600 К — на диференційному охолоджуючому калориметрі Perkin-Elmer, принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводили на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами $2 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$. Температуру і енергію калібрування калориметра встановлювали при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

У таблиці представлені розраховані нами і літературні значення геометричних і термодинамічних параметрів за нормальних умов. Видно, що параметри ґратки a , отримані із кластерних моделей, добре узгоджуються з відомими літературними даними [4, 5].

Необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку теплоємностей при 298.15 К їх температурні залежності були згладжені до 0 К. При цьому використано моделі, які включають фононний внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [12]. Отримані значення молярних теп-

Основні кристалографічні та фізичні властивості кристалів кадмій халькогенідів

Параметри	CdS		CdSe		CdTe	
	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок
a , Å	5.8250 [15]	5.79	6.05 [16]	6.03	6.481 [3, 17]	6.46
$d(\text{A-B})$, Å	2.52 [18]	2.568	2.65 [19]	2.61	2.8 [3]	2.76
$T_{\text{пл}}$, К	1873 [2, 3]		1541 [16]		1356 [3, 17]	
			1563 ± 10 [20]		1365 ± 5 [20]	
$C_{298,15}$, Дж/моль·К	48.676 [14]	47.06	52.12 [5]	52.06	38.9 [21]	44.4

П р и м і т к и. a — стала ґратки; d — відстань між різноіменними атомами; $T_{\text{пл}}$, К — температура плавлення; $C_{298,15}$ — теплоємність.

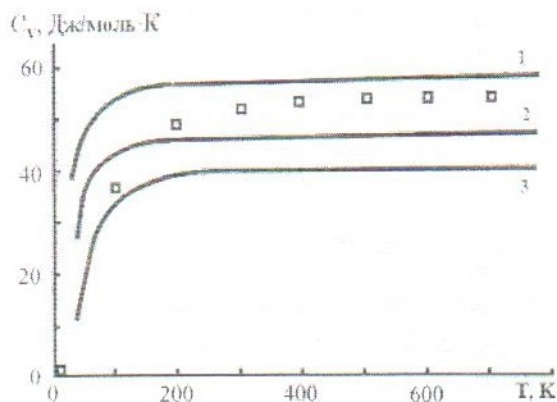


Рис. 2. Температурні залежності молярної ізохорної C_V теплоємності сфалеритних кристалів CdSe (1), CdTe (2), CdS (3): суцільні лінії — розрахунок, $\square$ — експеримент для CdSe [5].

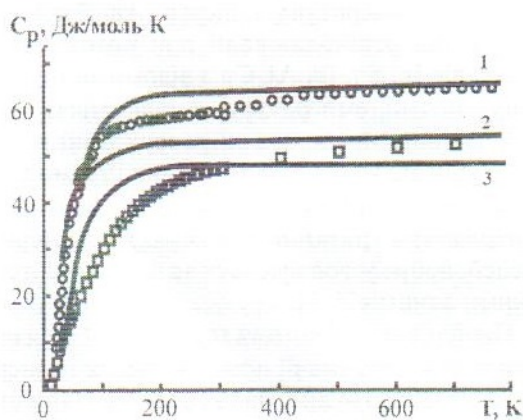


Рис. 3. Температурні залежності ізобарної C_P теплоємності сфалеритних кристалів CdTe (1), CdSe (2), CdS (3): суцільні лінії — розрахунок, O, $\square$ — експеримент (O — наші дані для CdTe, $\square$ — дані для CdS [4]).

лоємностей при сталих об'ємі C_V та тиску C_P при різних температурах відображено на рис. 2, 3. Результати розрахунку співставлені з експериментальними даними.

Варто зазначити, що результати теоретичних розрахунків у широкій області температур якісно і кількісно не суперечать теорії теплоємності твердого тіла [13].

Проте при температурах вищих 300 К значення квантово-хімічного розрахунку для кристалів CdS є дещо занижені відносно експериментальних. Останнє пов'язано із ангармонічністю коливань реального кристалу, що важко врахувати у теоретичній моделі [14]. Також прогля-

дається деяке розходження експериментальних і теоретичних результатів для області низьких температур, що є прогнозованим, оскільки вона важко піддається теоретичному аналізу (рис. 2, 3).

Згідно з даними роботи [6], температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^3 T^{-2},$$

де a , b , c — сталі коефіцієнти, які залежать від типу кристалічної ґратки і хімічної сполуки.

Нами розраховано аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей (рис. 2, 3), які були апроксимовані за допомогою математичного пакету Maple 14. Для області відзначених температур апроксимаційні вирази будуть наступними.

Кристали CdS ($T=20-800$ К):

$$C_V = 24.0 + 33.4 \cdot 10^{-3} T - 0.026 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 29.9 + 36.5 \cdot 10^{-3} T - 0.032 \cdot 10^3 T^{-2};$$

CdSe ($T=10-800$ К):

$$C_V = 41.6 + 21.0 \cdot 10^{-3} T - 0.036 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 47.1 + 20.9 \cdot 10^{-3} T - 0.036 \cdot 10^3 T^{-2};$$

CdTe ($T=50-800$ К):

$$C_V = 37.9 + 23.5 \cdot 10^{-3} T - 0.024 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 54.3 + 23.2 \cdot 10^{-3} T - 0.712 \cdot 10^3 T^{-2}.$$

Потрібно відмітити, що представлені функції теплоємностей від температури (рис. 2, 3) є важливими для розрахунку характеристичних температур Дебая, що, в свою чергу, є важливим для розуміння аналізу процесів фононного теплопереносу, а також взаємодії фононів один з одним та із дефектами кристалічної структури [14].

ВИСНОВКИ. На основі кристалічної та електронної будови кубічних кристалів CdX ($X = S, Se, Te$), а також їх фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів. Із перших принципів отримано значення молярних теплоємностей для сфалеритних кристалів кадмій халькогенідів у широкому температурному інтервалі. Шляхом апроксимації одержано аналітичні вирази для температурних залежностей молярної теплоємності сфалеритних кристалів CdX ($X = S, Se, Te$) при сталих об'ємі C_V і тиску C_P .

РЕЗЮМЕ. На основе анализа кристаллического и электронного строения кристаллов CdX (S, Se, Te) кубической фазы типа сфалерита построены кластерные модели для расчета геометрических и термодинамических параметров. Согласно теории функционала плотности (DFT), с использованием гибридного валентного базисного набора B3LYP, определены температурные зависимости теплоемкости при постоянном объеме C_V и давления C_P кристаллов, которые аналитически аппроксимированы по данным квантово-химических расчетов с помощью математического пакета Maple 14. Результаты ab initio расчетов сравнили с экспериментом.

SUMMARY. Based on the analysis of the crystal and electronic structure of cubic phase CdX (S, Se, Te) crystals of sphalerite the cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid valence base set B3LYP the temperature dependence of the specific heat at constant volume C_V and pressure C_P of the crystals have been approximated analytical from the quantum-chemical calculations data and with using mathematical package Maple 14 have been received. There is compared the results of ab initio calculations and experiment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao F., Lu Q. *Nanoscale Res. Lett.* -2009. -**4**. -P. 371—376.
2. Lahewil A.S.Z., Al-Douri Y., Hashim U., Ahmed N.M. // *Proc. engineering.* -2013. -**53**. -P. 217—224.
3. Медведев С.А. *Физика и химия соединений АП ВІІ.* -М.: Мир, 1970.
4. Tan J.J., Li Y., Ji G.F. // *Acta Phys. Polonica A.* -2011. -**120**, № 3. -P. 501—506.
5. Hou H.J., Yang J.W., Hu F. et al. // *Chalcogenide lett.* -2014. -**11**, № 3. -P. 121—128.
6. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений АІV ВІІ.* -М.: Наука, 1987.
7. Barlow D.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* -2013. -**74**. -P. 406—409.
8. Губанов В.А., Курмаев Е.З., Ивановский А.Л. *Квантовая химия твердого тела.* -М.: Наука, 1984.
9. Гребенюк А.Г. // *Наук. записки НАУКМА. Хімічні науки.* -2000. -Т. 18. -С. 25—33.
10. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. // *Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР.* -1984. -**9**. -С. 153—161.
11. Ahiska R., Freik D., Parashchuk T., Gorichok I. // *Turkish J. Phys.* -2014. -**38**. -P. 125—129.
12. Cui-E H., Zhao-Yi Z., Yan Ch. et al. // *Chiness Phys. B.* -2008. -**17**, № 10. -P. 3867—3874.
13. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. *Физика твердого тела: учеб. пособие для вузов.* -М.: Высш. шк., 1971.
14. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al. // *J. Phys.Chem. Ref. Data.* -1985. -**14**, № 1. -P. 1814.
15. Karazhanov S.Zh., Lew Yan Voon L.C. // *Физика и техника полупроводников.* -2005. -**39**, № 2. -P. 161—173.
16. Tan J.J., Ji G.F., Chen X.R., Gou Q.Q. *Theor. Phys. (Beijing, China).* -2010. -**53**. -P. 1160—1166.
17. Kolesnikov N.N., Kveder V.V., Borisenko E.B. et al. // *J. Crystal Growth.* -2005. -**285**. -P. 339—344.
18. Diacomanolis V., Ng J.C., Sadler R. et al. // *AIP Conf. Proc.* -2010. -**1234**. -P. 613—616.
19. Del Ben M., Havenith Remco W.A., Broer R., Stener M. // *J. Phys. Chem.* -2011. -**115**. -P. 16782—16796.
20. Vasil'ev V.P. // *Inorg. Materials.* -2007. -**43**, № 2. -P. 115—124.
21. Dost S., Liu Y.C. // *C. R. Mecanique.* -2007. -**335**. -P. 323—329.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 04.10.2014

О.С.Чернышева, А.М.Одноволова

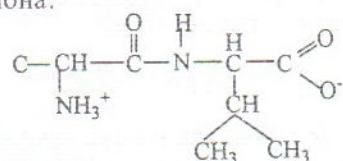
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) С *DL*- α -АЛАНИЛ-*DL*- α -ВАЛИНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Методом конкурентной рН-метрии исследовано влияние мицеллярной среды анионного (*n*-додецилсульфат натрия), катионного (цетилпиридиний хлорид) и неионного (Бридж-35) поверхностно-активных веществ на равновесия комплексообразования ионов меди (II) с *DL*- α -аланил-*DL*- α -валином. Полуэмпирическим квантово-химическим расчетом определено вероятное строение комплексов меди(II) с дипептидом. Установлено, что в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия образуются комплексы CuL_2 и CuH_{-1}L , а в водных и мицеллярных растворах цетилпиридиний хлорида и Бридж-35 — еще и комплекс CuH_2L^- . Устойчивость комплексов зависит от заряда поверхности мицеллы и связывания отдельных форм мицеллярной псевдофазой.

ВВЕДЕНИЕ. К числу важнейших биологических реакций, протекающих в живых организмах, относятся реакции диссоциации пептидов, входящих в состав белков, по amino- или карбоксильной группе и их взаимодействие с ионами металлов. Результаты исследования равновесий, полученные в водных растворах [1–8], часто не отражают специфическое поведение реагента в биологических системах, которые являются микрогетерогенными средами. В присутствии микроагрегатов количественные характеристики химических равновесий могут изменяться по сравнению с водными растворами. Более адекватными моделями биологических систем — биомиметиками — принято считать организованные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9]. В них есть области для электростатических и гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами. Вопросу исследования констант протолитических равновесий аминокислот и аминокислотных кислот в мицеллярных растворах ПАВ [10–12] и реакций комплексообразования некоторых металлов в растворах биомиметиков [13–18] последнее десятилетие стали уделять внимание. Остается актуальным исследование равновесий комплексообразования биоллигандов в мицеллярных средах, поскольку они изучены в меньшей степени. Это будет способствовать более глубокому пониманию биологических процессов, происходящих в живых организмах.

Цель настоящей работы — выявление эффектов мицеллярной среды анионного (*n*-додецил-

сульфат натрия), катионного (цетилпиридиний хлорид) и неионного (Бридж-35) поверхностно-активных веществ по отношению к комплексообразованию ионов меди (II) с *DL*- α -аланил-*DL*- α -валином. Как и аминокислоты, *DL*- α -аланил-*DL*- α -валин имеет концевые amino- и карбоксильные группы, а в растворе существует в виде цвиттер-иона:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды, свободной от карбонатов (удельная электропроводность $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Коммерческие препараты цетилпиридиний хлорида моногидрата $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (содержание основного вещества 99.0–101.0 %), Бридж-35 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₂₃ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ производства фирмы Merck (Германия), *DL*- α -аланил-*DL*- α -валина, пригодного для хроматографии (Венгрия), нитрата меди (II) квалификации ч. использовали без дополнительной очистки. Додецилсульфат натрия производства Appli Chem (массовая доля основного компонента 97 %, $M=288.38 \text{ г/моль}$) перед применением дополнительно очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта [19]. Точную концентрацию раствора нитрата меди (II) определяли иодометрически [20].

Растворы NaOH, свободные от карбонатов, готовили по известной методике из насыщенно-

го раствора NaOH [21] и стандартизовали по навескам адипиновой кислоты с индикатором фенолфталеином. Раствор HCl получали разбавлением концентрированного раствора HCl (плотность 1.17 г/см³) квалификации х.ч. и стандартизовали по навескам карбоната натрия [21].

Электродвижущую силу измеряли согласно компенсационной схеме (потенциометр Р-307, рН-метр-милливольтметр рН-121 в качестве нуль-инструмента) при 25.0 ± 0.1 °С. Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-6-307 и полуэлемента сравнения ЭВЛ-1М3. При исследовании равновесий в мицеллярных растворах ДСН вводили дополнительное жидкостное соединение в виде солевого мостика, заполненного раствором 1 моль/л NH₄NO₃ в агар-агаровом геле, чтобы избежать образования малорастворимой соли додецилсульфата калия. Стандартное отклонение измерений э.д.с. в такой цепи составляло 2·10⁻⁴ В. Стеклянный электрод градуировали по стандартным буферным растворам с рН 9.18, 6.86, 4.01 и 1.68.

Во всех случаях концентрация ПАВ равнялась 0.10 М. Чтобы сблизить, насколько возможно, природу солевого фона в водном растворе и мицеллярных средах в качестве фонового электролита для поддержания ионной силы 0.10 М в водных и мицеллярных растворах Бридж-35 выбран хлорид натрия. Ионная сила в мицеллярных растворах ЦПХ и ДСН поддерживалась собственной концентрацией ПАВ без добавления хлорида натрия.

Равновесия комплексообразования исследовали методом конкурентной рН-метрии. В титруемом растворе стехиометрическое соотношение металл : лиганд составляло 1:2, титрантом являлся раствор гидроксида натрия. Концентрации меди (II), дипептида и гидроксида натрия равнялись 3.0·10⁻³, 6.0·10⁻³ и 6.0·10⁻³ М соответственно.

Данные потенциометрических титрований обрабатывали по программе CLINP 2.1 (<http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>, Холин Ю.В., Мерный С.А., Коняев Д.С.). О качестве описания экспериментальных данных судили с помощью критерия

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n w_k \varepsilon_k^2,$$

где $\varepsilon_k = [H^+]_k^{\text{выч}} - [H^+]_k^{\text{изм}}$, а w_k — статистичес-

кий вес k -го результата измерения, вычисленного как $w_k = 1/(S^2[H^+]_k^2)$.

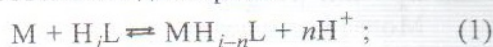
Модели комплексообразования отбирались на основании рекомендаций, приведенных в работе [22]. Полученные в параллельных опытах значения логарифмов констант диссоциации и комплексообразования усредняли, используя подход, предложенный в статье [23]. Он учитывает корреляцию значений констант, полученных из одного эксперимента и их ошибки. Подход реализован в виде модуля программы MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com/>). Другие расчеты проводили при помощи Exel (<http://office.microsoft.com/2002>, Microsoft Corporation). Для квантово-химических расчетов структуры и энергий комплексов использовали программу GAMESS (<http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>), полуэмпирический метод PM6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Имея конечные карбоксильную и аминокгруппу аланил-валин способен вступать в кислотно-основные равновесия. Кроме того, поскольку динамические агрегаты ПАВ в растворе образуют псевдофазу, которая не может быть механически отделена от водной, эти равновесия осложняются реакциями связывания каждой из протолитических форм дипептида мицеллами поверхностно-активных веществ. Равновесия в таком микрогетерогенном растворе описывают с помощью “кажущихся” констант диссоциации, K_a^{app} [24]. Их определение основано на измерении рН в объеме водной фазы и вычислении общей равновесной концентрации каждой протолитической формы, которая является суммой равновесных концентраций определенной формы в объеме водной фазы и мицеллярной псевдофазе, отнесенные к общему объему раствора. Связывание веществ мицеллярной псевдофазой характеризуют константами связывания.

Концепция “кажущихся” констант может быть использована для описания констант устойчивости комплексов металлов в мицеллярных средах.

В общем случае константа устойчивости реакции комплексообразования (уравнение (1)) может быть описана уравнением (2) для “чистых” водных растворов и (3) — для мицеллярных растворов (заряды металла (М), лиганда (Н,Л) и комплексов опущены), предполагая, что все части-

цы распределены между мицеллярной псевдофазой и объемом водной фазы:



$$\lg \beta = \lg \frac{[MH_{i-n}L][H^+]^n}{[M][H_iL]^n}; \quad (2)$$

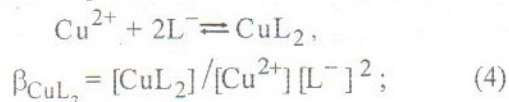
$$\lg \beta^{app} = \lg \beta + \lg \frac{1 + K_{b,MH_{i-n}L} \Delta c}{1 + K_{b,M} \Delta c + K_{b,H_iL} \Delta c + K_{b,M} K_{b,H_iL} \Delta c^2}, \quad (3)$$

где $K_{b,M}$, K_{b,H_iL} , $K_{b,MH_{i-n}L}$ — константы связывания мицеллами ПАВ ионов металла, лиганда и комплексов соответственно; $\Delta c = (c_s - c_{mc})$; c_{mc} — критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) соответствующего ПАВ; c_s — общая концентрация ПАВ.

Как следует из уравнения (3), устойчивость комплексов в мицеллярной среде будет возрастать, если значения констант связывания комплекса выше полученного положительного второго слагаемого в уравнении (3), и понижаться, если ион металла и лиганд имеют большее сродство к мицеллярной псевдофазе по сравнению с металлокомплексом.

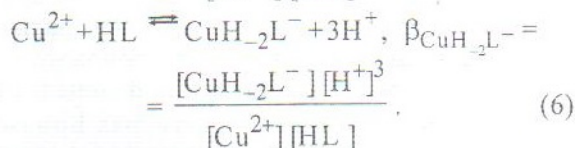
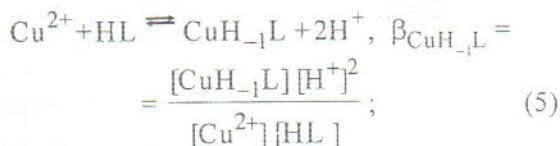
Комплексы металл—дипептид часто рассматриваются как модельные соединения для исследования природных металлопротеинов. Комплексы ионов меди с дипептидами также показывают значительную биологическую активность и могут использоваться для терапевтических целей [25, 26]. Известно, что в водных растворах ионы Cu^{2+} могут образовывать комплексы с дипептидом, замещая протоны карбоксильной, amino- и амидной групп [5, 27]. Комплекс состава $CuH_{-1}L$, где ионы меди координируются карбоксильной группой, пептидным азотом и аминогруппой дипептида преобладают при физиологическом значении pH в водных растворах при соотношении металл : лиганд 1:1 [28].

Мы исследовали реакции комплексообразования ионов Cu^{2+} с DL-α-аланил-DL-валином в мицеллярных растворах и водной среде (таблица). Экспериментально полученные кривые титрования можно описать следующими реакциями:



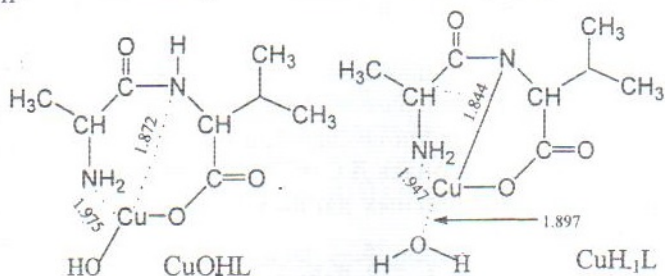
Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu^{2+} с DL-α-аланил-DL-валином в водной и мицеллярных средах

Среда	Комплекс	$\lg \beta^{app}$, $n=3$, $P=0.95$
Водная, $I=0.10$ М (NaCl)	CuL_2	10.93 ± 0.05
	$CuH_{-1}L$	-7.49 ± 0.01
	$CuH_{-2}L^-$	-14.23 ± 0.07
Мицеллярная, ЦПХ, 0.10 М	CuL_2	9.98 ± 0.05
	$CuH_{-1}L$	-7.25 ± 0.01
	$CuH_{-2}L^-$	-14.19 ± 0.02
Мицеллярная, Бридж-35, $I=0.10$ М (NaCl)	CuL_2	10.17 ± 0.06
	$CuH_{-1}L$	-7.35 ± 0.01
	$CuH_{-2}L^-$	-13.87 ± 0.05
Мицеллярная, ДСН, 0.10 М	CuL_2	9.68 ± 0.07
	$CuH_{-1}L$	-9.81 ± 0.07



Недостатком конкурентной pH-метрии является невозможность получить информацию о строении комплексов.

Над установлением строения комплексов аминокислот и пептидов с биологически активными металлами ученые работают еще с первой половины XX века [29]. При одном стехиометрическом составе строение комплекса $CuH_{-1}L$ можно описать двумя эквивалентными формулами:



Вычисленная полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6 разность энергий (ΔE)

=20.70 ккал/моль) этих комплексов позволяет сделать вывод, что комплекс CuH_2L более устойчив по сравнению с CuOHL , поскольку имеет меньшую энергию образования. Это не противоречит данным, полученным при исследовании структуры комплексов дипептидов с ионами Cu^{2+} разными физико-химическими методами [4, 5, 30]. В этих работах отмечалось наличие прочной координационной связи между атомом азота пептидной группы и ионом Cu^{2+} , а также наличие координационной связи иона Cu^{2+} со свободной аминогруппой и присутствии молекулы воды в координационной сфере комплекса CuH_2L . Поэтому в нашем случае можно предположить, что DL - α -аланил- DL -валин по отношению к ионам Cu^{2+} также является тридентатным лигандом и координируется через азот пептидной связи, а также через amino- и карбоксильную группы.

При переходе от водных растворов к мицеллярным растворам ЦПХ и Бридж-35 модель комплексообразования остается неизменной (уравнения (4)–(6)). В мицеллярных растворах ЦПХ устойчивость комплекса CuL_2 уменьшается, CuH_2L — увеличивается, а у CuH_2L^- остается практически неизменной. Согласно уравнению (3) уменьшение устойчивости комплекса CuL_2 , по-видимому, объясняется большим сродством отрицательно заряженного лиганда к положительно заряженным мицеллам катионного ПАВ, что и приводит к смещению равновесия (4) влево. Равновесие образования комплекса CuH_2L (5) смещается вправо, так как положительно заряженные мицеллы ЦПХ не могут связываться положительно заряженными ионами меди (II) из-за электростатического отталкивания.

Мицеллярная среда Бридж-35 оказывает влияние, аналогичное влиянию мицеллярной среды ЦПХ на устойчивость комплексов CuL_2 и CuH_2L . Устойчивость же комплекса CuH_2L^- в присутствии мицелл Бридж-35 возрастает относительно его устойчивости в водных растворах. Это может быть объяснено смещением равновесия (6) в сторону образования формы с меньшим числом зарядов: отрицательно заряженный комплекс вместо двухзарядного иона меди (II) и электронеutralного лиганда.

При переходе от водных растворов к мицеллярной среде ДСН образование анионного комплекса (уравнение (6)) не наблюдается. Такое влия-

ние среды анионного ПАВ на модель комплексообразования можно объяснить наличием электростатического отталкивания отрицательно заряженной поверхности мицелл ДСН и присутствующих в растворе гидроксид-ионов. Поскольку при переходе от водных растворов к мицеллярным растворам ДСН модель комплексообразования изменилась, то сравнивать значения $\lg \beta^{app}$ нельзя.

ВЫВОДЫ. При использовании метода конкурентной рН-метрии и квантово-химических вычислений определены состав, возможное строение и константы устойчивости комплексов Cu^{2+} с DL - α -аланил- DL -валином. DL - α -аланил- DL -валин с ионами Cu^{2+} , подобно другим дипептидам, координируется через азот пептидной связи, а также через amino- и карбоксильную группы. В мицеллярных растворах додецилсульфата натрия образуются комплексы CuL_2 и CuH_2L , а в водных и мицеллярных растворах цетилпиридиний хлорида и Бридж-35 — еще и комплекс CuH_2L^- . Устойчивость комплексов зависит от заряда поверхности мицеллы и связывания отдельных форм мицеллярной псевдофазой. Влияние мицеллярной среды поверхностно-активных веществ разного зарядного типа на равновесия комплексообразования подтверждает, что количественные характеристики химических реакций биологически активных соединений в живых организмах могут изменяться по сравнению с водными растворами.

РЕЗЮМЕ. Методом конкурентної рН-метрії досліджено вплив мицелярного середовища аніонної (додецилсульфат натрію), катіонної (цетилпіридиній хлорид) і неіонної (Бридж-35) поверхнево-активних речовин на рівноваги комплексоутворення іонів купруму (II) з DL - α -аланін- DL - α -валіном. Напівемпіричним квантово-хімічним розрахунком визначено імовірну будову комплексів купруму (II) з дипептидом. Встановлено, що в мицелярних розчинах додецилсульфату натрію утворюються комплекси CuL_2 і CuH_2L , а в водних і мицелярних розчинах цетилпіридиній хлориду і Бридж-35 — ще й комплекс CuH_2L^- . Стійкість комплексів залежить від заряду поверхні мицели і зв'язування окремих форм мицелярною псевдофазою.

SUMMARY. We investigated the effect of the micellar media of anionic (sodium dodecylsulfate, SDS), cationic (cetylpyridinium chloride, CPC) and non-ionic (Brij-35) surfactants on the complex formation of copper

(II) with DL- α -alanyl-DL- α -valine by using potentiometric method, as well as by applying semi-empirical quantum chemical calculations to study the probable structure of copper(II) complexes with dipeptide. In SDS micellar solutions the formation of two complexes: CuL_2 and CuH_2L was observed. However, in aqueous solutions, CPC and Brij-35 solutions the presence of CuH_2L^- was also detected. The stability of the complexes depends on the charge of the micelle surface and binding of the particular species by the micellar pseudophase.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. и др. // Журн. физ. химии. -2006. -80, № 1. -С. 144—147.
2. Correia I., Pessoa J.C., Kiss T. et al. // J. Inorg. Biochem. -2001. -94, № 1. -P. 186—186.
3. Sóvágó I., Sanna D., Dessi A. et al. // Ibid. -1996. -63, № 2. -P. 99—117.
4. Maccarrone G., Caruso R., Contino A. et al. // Europ. J. Inorg. Chem. -2009. -2009, № 18. -P. 2612—2620.
5. Kolev T., Koleva B.B., Spiteller M. // J. Coord. Chem. -2008. -61, № 12. -P. 1897—1905.
6. Tiliakos M., Katsoulakou E., Terzis A. et al. // Inorg. Chem. Commun. -2005. -8, № 12. -P. 1085—1089.
7. Wyrzykowski D., Zarzeczanska D., Jacewicz D. et al. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2011. -105, № 3. -P. 1043—1047.
8. Khebachat N., Ghalem S. // J. Molecular Structure: THEOCHEM. -2006. -777, № 1-3. -P. 107—111.
9. Логинова Л.П. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2004. -Вып. 11(34). Хімія. -№ 626. -С. 179—194.
10. Логинова Л.П., Лесин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. Академии наук. -2004. -53, № 9. -С. 1919—1926.
11. Хоан Ле Конг, Логинова Л.П., Чернышева О.С. и др. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2008. -Вып. 16(39). Хімія. -№ 820. -С. 76—85.
12. Чернышева О.С., Бойченко А.П., Логинова Л.П. и др. // Вісн. націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. -2011. -№ 700. -С. 147—152.
13. Камнева Н.Н., Бойченко А.П., Марков В.В. и др. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 2. -С. 74—80.
14. Амиров Р.Р., Скворцова Е.А., Сапрыкова З.А. // Координац. химия. -2003. -29, № 8. -С. 595—599.
15. Мирсайязанова С.А., Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р. // Коллоид. журн. -2011. -73, № 4. -С. 497—505.
16. Sapelli E., Brandao T.A.S., Fiedler H.D. et al. // J. Colloid Interface Science. -2007. -314, № 1. -P. 214—222.
17. Thangjam P.D., Rajkumari L. // J. Chem. Eng. Data. -2010. -55, № 3. -P. 1166—1172.
18. Chernyshova O.S., Boichenko A.P., Abdulrahman H. et al. // J. Molecular Liquids. -2013. -182. -P. 1—6.
19. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. -Great Britain, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
20. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
21. Kolthoff I.M., Sandell E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. -New York: The Macmillan comp., 1938.
22. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
23. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 775—778.
24. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure and Appl. Chem. -2008. -80, № 7. -P. 1459—1510.
25. Hipkiss A.R. // Adv. Food Nutrition Res. -2009. -57. -P. 87—154.
26. Coddou C., Villalobos C., Gonzalez J. et al. // J. Neurochem. -2002. -80, № 4. -P. 626—633.
27. Kim M.K., Martell A.E. // Biochemistry. -1964. -3, № 8. -P. 1169—1174.
28. Kaneda A., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -99, № 3. -P. 1586—1593.
29. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия: в 2 т. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
30. Lavanant H., Hoppilliard Y. // Eur. Mass Spectrom. -1999. -5, № 1. -P. 41—50.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Поступила 20.06.2014

УДК 541.138.3:621.35

В.Ф.Козин, А.В.Близнюк

**ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ГЕРМАНИЯ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ГЕРМАНАТ-АНИОНА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Приведены результаты электрохимического синтеза гидрида германия при катодной поляризации в щелочных электролитах. Установлена зависимость выхода гидрида германия по току (ВГТ) от перенапряжения водорода, потенциала нулевого заряда и материала катода. Определено, что ВГТ возрастает в ряду катодов из кадмия, свинца, олова от 27.7 до 41.9 % GeH_4 . Показана возможность интенсификации синтеза гидрида германия и представлены экспериментальные данные получения GeH_4 и $(\text{GeH}_2)_x$ с хорошим выходом по току. Предложен механизм протекания побочных реакций восстановления водорода в процессе образования гидрида германия на металлических катодах с высоким потенциалом перенапряжения водорода.

ВВЕДЕНИЕ. Германию и его соединениям с малым содержанием примесей принадлежит важная роль в современной науке и технике при производстве полупроводниковых материалов для микро- и оптоэлектроники, ИК-техники [1]. В электронике и оптоэлектронике наибольшее распространение получили монокристаллы германия и кремния, а также соединения GeAsSe [2]. Твердые растворы на основе германия и кремния представляют собой растворы замещения с хаотическим расположением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки. Важнейшей особенностью системы Si-Ge является способность изменять ширину запрещенной зоны и энергию активации примесей, что позволяет создавать фотоприемники и фотопреобразователи [3].

Германий применяется как материал для детекторов ядерных излучений. Для изготовления детекторов γ - и рентгеновского излучений используют высокочистый германий с низкой концентрацией примесных центров, образующих глубокие уровни. Монокристаллы $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ применяются для регистрации рентгеновского излучения. Они востребованы в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектроскопии и пр. [4].

Солнечные батареи на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложках германия перспективны в качестве бортовых источников питания космических аппаратов, обладая высоким КПД (>40 %) и радиационной стойкостью [5]. Современный

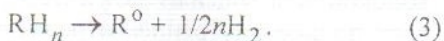
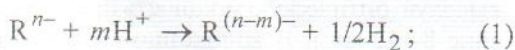
солнечный элемент на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ представляет собой несколько эпитаксиальных слоев легированного соединения GaInP , GaInAs или AlGaInP на подложке из германия [6].

Германий является уникальным материалом для изготовления линз и окон инфракрасных оптических систем GeAsSe и GeSbSe [6]. Он пропускает излучение при 2.16 мкм и имеет высокий коэффициент преломления, что позволяет получить высокую оптическую мощность приборов в диапазоне 8—12 мкм. В волоконной оптике двуокись германия применяется в сердцевине оптических волокон, состоящей из SiO_2 и GeO_2 , что обеспечивает полное внутреннее отражение на границе раздела и низкие потери энергии на важных для телекоммуникации длинах волн 1.30 и 1.55 мкм.

До начала семидесятых годов основной отраслью применения германия была электроника (диоды и транзисторы из объемных монокристаллов германия), на которую приходилось 80 % общего потребления германия. В последние годы структура потребления германия изменилась — растет доля ИК-техники, электроники и солнечной энергетики на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложке из германия [7].

В процессе электролиза на элементах p — IV группы — кремния, олова, свинца — при катодной поляризации в сернокислых электролитах в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка [8]. Это можно объяснить процессом внедрения атомов водорода при

катодной поляризации электрода с образованием гидридов. Скорость внедрения атомов водорода чрезвычайно высока и зависит от микроструктуры, числа вакансий и других структурных дефектов. В литературе существуют несколько точек зрения относительно механизма катодного восстановления ионов. Так, исследователи [8, 9] считают, что восстановление в катодном пространстве происходит при участии атомов водорода. Процессы электрохимического восстановления протекают через стадию образования атомарного водорода, поскольку гидратная оболочка ионов не позволяет им прийти в соприкосновение с катодом. Подобная точка зрения высказана в работах [9, 10] и подтверждена при изучении восстановления вольфрама (VI) до металлического состояния в приэлектродном слое. Образование гидридов AsH_3 , SbH_3 , H_2Se и других относят к процессам электрохимического гидрирования в водородсодержащих средах [11]. Автор работы [12] рассматривает процесс образования этих гидридов не с точки зрения гидрирования, а первичного образования в высшей степени реакционноспособных радикалов $\text{R}^{\cdot}$. В общем виде реакции с участием радикалов представлены схемой [11, 12]:

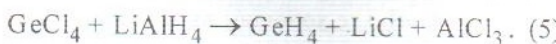


Электронная конфигурация внешних оболочек германия $3d^{10}4s^24p^2$ свидетельствует о возможности его существования в различных степенях окисления от Ge^+ , Ge^{2+} до Ge^{4+} с образованием соединений Ge(I) , Ge(II) и Ge(IV) . Стабильными степенями окисления германия являются Ge^{2+} и Ge^{4+} . Соединения Ge^{2+} при повышенных температурах подвергаются реакции диспропорционирования:

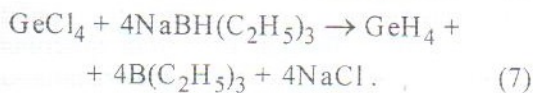
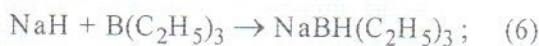


Германий образует с водородом соединения $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$, а также гидриды GeH , GeH_2 , GeH_4 , $(\text{GeH}_2)_x$ и $(\text{GeH})_x$ — ненасыщенные германоводороды. Учитывая физико-химические свойства гидридов германия GeH_2 , GeH_4 , их применяют в металлургии сверхчистого германия. Технология основана на получении гидридов гер-

мания GeH , GeH_2 , GeH_4 с последующей их очисткой от сопутствующих примесей и термическим разложением на высокочистый германий и водород. В настоящее время гидридный метод стал основой получения германия высокой чистоты для электронной промышленности [13]. Гидрид германия, используемый в гидридной технологии производства высокочистого GeH_4 [14], получают преимущественно по реакции восстановления GeCl_4 . Восстановление алюмогидридом лития обычно ведут в среде этилового эфира, добавляя при охлаждении ($\sim 0^\circ\text{C}$) хлорид германия в эфирной суспензией алюмогидрида лития [15]:



Другой способ получения гидрида германия (GeH_4) заключается в образовании комплексных соединений гидрида натрия с бором и алюминийтриалкиламины. Реакция идет при комнатной температуре [15]:



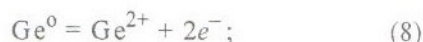
Для изучения процессов, протекающих на германиевых электродах в щелочных растворах, образовавшаяся газовая смесь на катоде подвергалась анализу. Газ, выделившийся при катодной поляризации германиевого электрода, увлекался потоком водорода и поглощался 6%-м раствором HgCl_2 в 6 н. соляной кислоте, в которой определялся германий с помощью родамина В. Установлено, что количество увлекаемого GeH_4 составляло более 4 мг/см^2 поверхности электрода при пропускании тока в течение 5 мин.

Полученный по вышеприведенным технологиям [15] гидрид германия загрязняется летучими углеродсодержащими соединениями и гидридами элементов I—III групп, а также твердыми взвешенными частицами, содержащими побочные продукты реакции. Перспективным, с точки зрения чистоты получаемого гидрида германия, является электрохимический метод в однощелочном электролите, содержащем GeO_2 или другие соединения германия. Отсутствие реагентов — восстановителей и селективность электрохимических реакций гидрирования является существенным преимуществом метода.

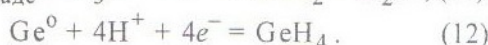
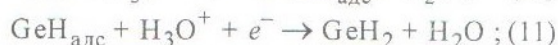
В настоящей работе исследованы реакции гидридообразования, протекающие на катоде в щелочном электролите, содержащем анионные формы GeO_3^{2-} или $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$. Изучен механизм образования гидридов GeH_4 , GeH_2 , GeH в результате формирования хемосорбированного водорода, которые могут покидать поверхность из-за реакции рекомбинации GeH_4 , GeH_2 и диспропорционирования GeH .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Методом вольтамперометрии изучены катодные процессы, протекающие в щелочных электролитах, содержащих соли германиевой кислоты Na_2GeO_3 . Эксперименты выполняли в термостатируемой крестической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16°C . Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl . Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подводили капилляр Лугина. Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода $\pm 4\text{ В}$). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочими электродами служили пластины металлов Ni , Cd , Pb , Ti , Zn , Sn с площадью 1 см^2 , а вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью 10 см^2 . Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водного термостата U-3 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для получения рабочего электролита германиевые электроды подвергали действию переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при плотности 1.0 А/см^2 и температуре 95°C в щелочном электролите. Подробно химико-технологические процессы при синтезе германа описаны ранее в нашей работе [16]. Предложенный способ позволяет получить электролит высокой концентрации 22 г/л в расчете на Ge^{4+} . Во время анодного полупериода протекают следующие реакции:



Реакции, протекающие на поверхности германия в катодный полупериод, описываются следующими уравнениями:

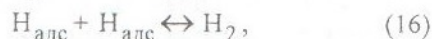
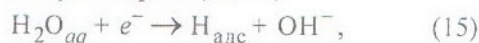


Стандартный электродный потенциал реакции (12) E^0 равен -0.867 В [17]. В процессе протекания переменного тока в электрической системе происходят одноэлектронные электрохимические реакции, идущие с образованием промежуточных соединений, обладающих высокой восстановительной способностью:



Кинетику реакции электрохимического синтеза гидроксида германия изучали в зависимости от плотности тока и материала катода. Носителем катодного газа — гидроксида германия служил аргон, который проходил через печь для удаления влаги с последующим пиролизом германа при температуре 450°C . При этом герман разлагался на водород и металлический германий, который осаждался на стенках кварцевой трубки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения процесса, протекающего на катоде, фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых (ПК). На рис. 1 приведены катодные ПК при прямом ($\uparrow$) и обратном ходе ($\downarrow$), сопровождающиеся выделением водорода на платиновом электроде в щелочном электролите при содержании Ge^{4+} 22 г/л и различных температурах: а — 293, б — 317, в — 333, г — 353, д — 368 К. Выделение водорода при катодной поляризации может происходить как по химическому механизму Фольмера–Тафеля (15, 16):



так и по электрохимическому механизму Фольмера–Гейровского [18, 19]:



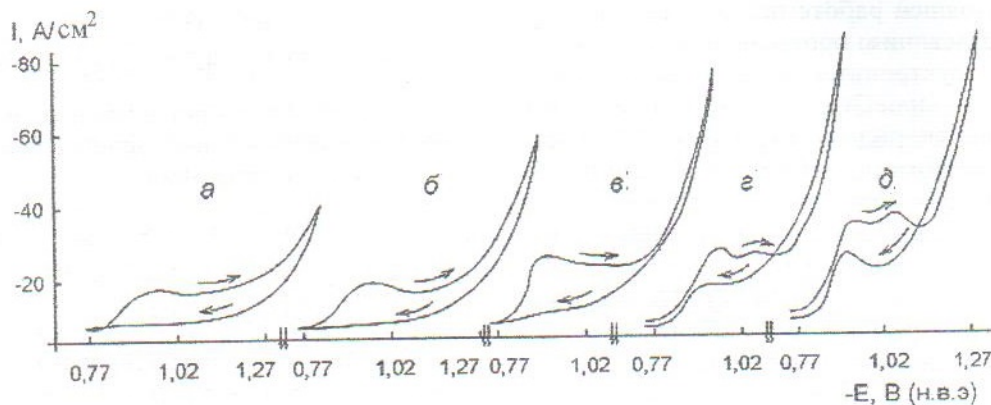
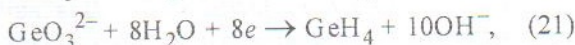
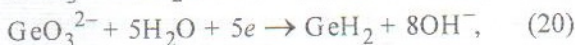
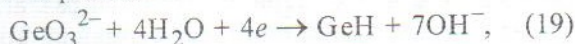


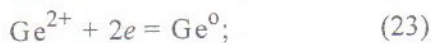
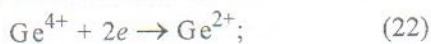
Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на платиновом электроде в электролите (2н. NaOH, $[Ge^{4+}] = 22$ г/л) в зависимости от температуры, К: а – 293; б – 317; в – 333; г – 353; д – 368.



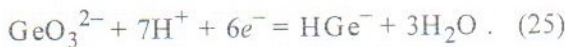
В нашем случае, как показал эксперимент, прямой и обратный ход ПК не совпадают между собой и при обратном ходе наблюдается гистерезис в интервале температур 293–368 К. Катодная поляризационная кривая описывает выделение водорода (рис. 1, а–в). С повышением температуры в интервале 353–368 К (рис. 1, г, д) появляются две волны. Это, возможно, обусловлено катодным восстановлением германат-аниона по реакциям:



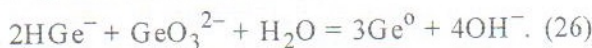
с образованием гидридов германия GeH , GeH_2 и GeH_4 . Из рис. 1 следует, что GeH_4 образуется при потенциале $E^0 = -1.24$, GeH_2 — при -1.020 и GeH при -1.024 В (отн. н.в.э). Реакции гидридообразования (19)–(21) происходят при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. То есть потенциал восстановления тетрагидрида германия достигает более отрицательного значения по сравнению с дигидридом GeH_2 и моногидридом GeH . Следует отметить, что германий в щелочном электролите рассматривается как четырехзарядный катион Ge^{4+} , что позволяет разделить электродный процесс на две электрохимические ((22), (23)) и одну химическую реакцию ((24)):



При изучении процессов в щелочных средах установлено, что реакция катодного восстановления германия протекает только до образования гидрогерман-иона, а не элементарного германия:



В свою очередь гидрогерман-ионы химически взаимодействуют с находящимися в электролите GeO_3^{2-} , образуя наночастицы германия на поверхности электрода по реакции:

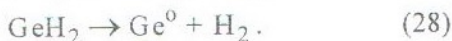


На поляризационной кривой (рис. 1, г, д) наблюдаются две волны, первая из которых соответствует потенциалу образования гидроксида германия по реакциям (20) и (21).

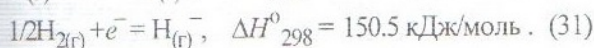
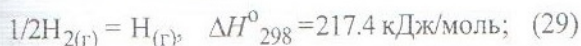
Образующийся вследствие разряда гидроксид атомарный водород диффундирует в глубь монокристалла германия, в результате чего появляются структурные дефекты в кристаллической решетке (германия полупроводника). Эти дефекты вместе с адсорбированным на поверхности германия водородом $GeH_{хем}$ создают новые дополнительные центры рекомбинации и генерации носителей тока. При потенциалах, более отрицательных, чем $E^0 = -0.867$ В, скорость рекомбинации резко возрастает. Это явление может быть связано с внедрением в кристаллическую решетку водорода, с образованием химической связи с атомами германия. Величина потенциала $E^0 = -0.867$ В очень близка к потенциалу реакции

образования гидрида германия по реакции (24) и хорошо совпадает с данными работы [17].

Вторая поляризационная волна с повышением температуры растет, что, по-видимому, указывает на процесс разложения GeH_4 по реакциям:



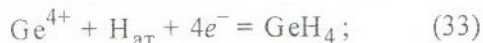
На поверхности катода происходит разряд ионов гидроксония согласно механизму Фольмера (16) и образуется атомарный водород, а из него — хемосорбированный водород $\text{GeH}_{\text{хем}}$, который проникает в германий в виде протонов и превращается в гидрид-ион (H^-). Когда водород выступает в качестве окислителя, он ведет себя как галоген, формируя аналогичные галидам гидриды. Образование ионов H^- из молекулы H_2 — процесс эндотермический (энтальпия образования $\Delta H_{298}^0 = 150.5$ кДж/моль):



Стандартный электродный потенциал полуреакции



$E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}}^0 = -2.1065$ В (отн. н.в.э) [17]. Стандартный электродный потенциал германия $E_{\text{Ge}^{4+}/\text{Ge}^0}^0 = 0.124$ В (отн. н.в.э). Исходя из этих данных константу равновесия (K_p) в системе (32) можно рассчитать следующим образом:



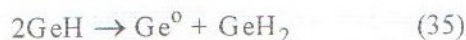
$$\lg K_p = 2.303RT/nF(E_{\text{Ge}^{4+}/\text{Ge}^0}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}}^0); \quad (34)$$

она составляет $2.21 \cdot 10^2$. Равновесие уравнения (33) при образовании атомарного водорода смещено при катодной поляризации в сторону GeH_4 .

Германий образует с водородом соединения GeH_2 , $(\text{GeH}_2)_x$ и $(\text{GeH})_2$ гидриды — ненасыщенные германоводороды (германы). Природа химической связи Ge—H в моногермане ковалентная. Молекулы гидридов неполярные и межмолекулярные взаимодействия между ними обусловлены сравнительно слабыми силами. Физико-химические свойства германов, такие, как температура плавления 107.3, кипения 84.3, разложе-

ния 523 К и другие, свидетельствуют об их устойчивости. Величина энтальпии образования ΔH_{298}^0 равна 157.44 кДж/моль, энергия диссоциации GeH_4 — 251 кДж/моль, энергия связи Ge—H в GeH_4 — 690, Ge—Ge в высших германах — 37.9 ккал/моль, теплота образования $\text{GeH}_4 = -21.6$ ккал/моль (298 К), расстояние Ge—H и его производных — GeH_4 1.52 Å : Ge_2H_6 2.41 Å. Растворимость GeH_4 при 20 °С составляет 0.1 мг на 100 мл H_2O [20].

Наряду с электрохимической десорбцией атома водорода по механизму Фольмера–Гейровского в результате взаимодействия с ионами гидроксония и электроном на поверхности германия возможны реакции (24) и (35)



с образованием не только хемосорбированного GeH_2 , но и GeH_4 .

Кинетические параметры выделения водорода и гидридов германия определяли из ПК, приведенных на рис. 1. Как видно из полученных результатов, при повышении температуры поляризационные кривые плавно смещаются в сторону положительных значений потенциала. Причем стандартный потенциал с повышением температуры смещается в сторону отрицательного значения. На рис. 2 показана зависимость стационарных потенциалов от температуры. Как видно, наблюдается линейная зависимость $E_{\text{ст}} - T$. Необходимо отметить, что это может быть следствием изменения скорости реакций (18), (19) при катодной поляризации и протекании реакции эле-

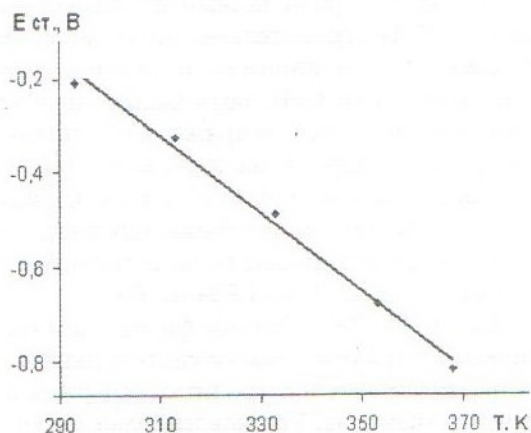


Рис. 2. Зависимость стационарного потенциала платинового электрода в электролите (2 н. NaOH, $[\text{Ge}^{4+}] = 22$ г/л) от температуры.

ктрохімічної десорбції Я.Гейровського.

Катодне виділення водороду в щелочних електролітах, що містять германат-аніон GeO_3^{2-} або Ge(OH)_6^{2-} , яке супроводжується процесом утворення гідридів германію, відображається на кінетичних параметрах електродного процесу.

Попередні дослідження показали, що вихід по струму гідриду германію значно залежить від матеріалу катоду. На рис. 3 наведено залежність виходу герману на катоді від значення потенціалу нульового заряду для металів Cd, Pb, Ti, Zn, Sn і др. З рисунка видно, що з підвищенням потенціалу нульового заряду вихід по струму зростає, для катодних металів Cd, Pb, Sn — з 35,5 до 38 %. Потенціал нульового заряду — важливий показник, що характеризує будову і властивості заряджених межфазних меж, а також будову подвійного електричного шару, який відображається на технологічних показниках даного процесу. Друга важлива кінетична характеристика, яка ефективно передбачає протікання того або іншого хімічного процесу в технічному електролізі, це перенапруження водороду. Високе перенапруження виконує позитивну роль, зменшуючи кількість електричності, витрачає на побічні реакції відновлення водороду, супутні основній реакції отримання гідриду германію. Оскільки рівноважний потенціал германію (-0.867 В) від'ємніший потенціалу системи Ge/GeH_4 і рівноважного потенціалу водороду, утворення GeH_4 можливо тільки внаслідок високого перенапруження відновлення іонів водороду на германії. На рис. 3, б показана залежність виходу по струму гідриду германію від величини перенапруження водороду на матеріалі катоду. Вихід по струму гідриду зростає від 27,7 % на Ti до 41,9 % на Pb.

ВИСНОВКИ. Розроблені фізико-хімічні основи електрохімічного синтезу гідриду германію в щелочних електролітах, що містять сполучення германію. Встановлено залежність виходу по струму гідриду германію від перенапруження водороду і потенціалу нульового заряду матеріалу катоду. Визначено оптимальні технологічні режими інтенсифікації отримання

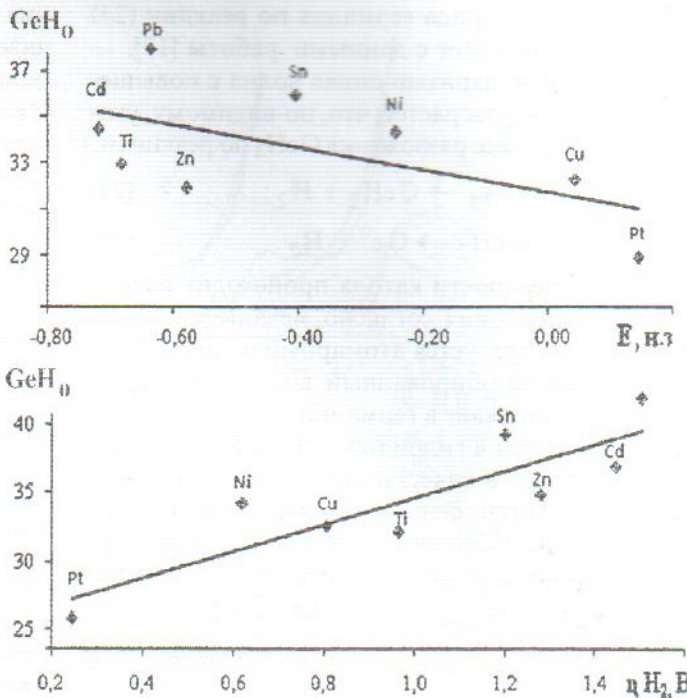


Рис. 3. Залежність виходу по струму гідриду германію від значень потенціалу нульового заряду (а) і перенапруження водороду на електродах (б).

гідриду германію і представлені експериментальні дані по утворенню GeH_4 і $(\text{GeH}_2)_x$ з високим виходом по струму. Елементарний германій, отриманий термічним розкладом гідриду германію, синтезованого електрохімічним способом, відповідає кваліфікації ос.ч.

Електрохімічний метод синтезу гідриду германію цілком доцільно застосовувати в технологічному виробництві германію високої чистоти, оскільки вже на стадії синтезу гідриду германію відбувається зниження вмісту таких домішок, як фосфін, арсин і сірководень. Отриманий елементарний германій є перспективним матеріалом для електронної і оптичної промисловості.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати електрохімічного синтезу гідриду германію при катодній поляризації в лужних електролітах. Встановлено залежність виходу гідриду германію за струмом (ВГС) від перенапруження водню, потенціалу нульового заряду і матеріалу катоду. Визначено, що ВГС зростає в ряду катодів з кадмію, свинцю, олова від 27,7 до 41,9 % GeH_4 . Показано можливість інтенсифікації синтезу гідриду германію та представлено експериментальні дані отримання

GeH_4 і $(\text{GeH}_2)_x$ з високим виходом за струмом. Запропоновано механізм протікання побічних реакцій відновлення водню в процесі утворення гідриду германію на металевих катодах з високим потенціалом перенапруги водню.

SUMMARY. The paper presents the results of an electrosynthesis of germanium hydride with cathodic polarization in alkaline electrolytes. The dependence of the current yield of germanium hydride (CVGH) on hydrogen overpotential, zero-charge potential and cathode material has been established. It has been shown that CVGH increases in the series of cadmium, lead, tin cathodes from 27.7 to 41.9% GeH_4 . The possibility of raising the rate of germanium hydride production is shown, and experimental data on the preparation of GeH_4 and $(\text{GeH}_2)_x$ with high current yield are presented. A mechanism of hydrogen reduction side reactions proceeding during germanium hydride formation on metallic cathodes with high hydrogen overpotential is proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кременецкий А.Б., Шадрман Ф.А. // Металлы Евразии. -2000. -№ 3. -С. 44.
2. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. Германий, его соединения и сплавы. -Екатеринбург: Изд-во Уральск. отд. РАН, 2002.
3. Молчалов Г.М., Колотилова М.А., Аксенов А.В. // Изв. Акад. инж. наук. Рос. Федерации. -2004. -№ 7. -С. 69.
4. Grimmer A.R. // Galvanotechnik. -2004. -95, № 12. -С. 3026—3027.
5. Zhang Xin-hui // J. Power Source. -2004. -28, № 1. -Р. 17, 18.
6. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технология. -М.: МИСиС. -2003. -Т. 3. -С. 376.
7. Zhu Jianhua, Dalal Vikram L., Ring M.A. // J. Non - Cryst. Solids. -2004. -338-340. -Р. 651—654.
8. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // Электрохимия. -1972. -8, № 7. -С. 955—972.
9. Кобозев Н.И. // Журн. физ. химии. -1952. -26, № 1. -С. 112—135.
10. Кобозев Н.И. // Там же. -1952. -26, № 3. -С. 438—451.
11. Воротынцев В.М., Балабанов В.В., Абдраханов Р.Р. // Высококачественные вещества. -1991. -№ 6. -С. 121—128.
12. Сперанская У.Ф. // Электрохимия. -1967. -3, № 10. -С. 1212—1213.
13. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. -М.: Наука, 1974.
14. Резников Р.С., Сельдяков Ю.П. Промышленные полупроводниковые детекторы. -М.: Атомиздат, 1975.
15. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. -Л.: Химия, 1969.
16. Пат. UA № 70405, МПК (2012) C25C 1/00, C01B 6/00. -Опубл. 11.06. 2012; Бюл. № 11.
17. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Electrode Potentials. -New York; Brisbane; Toronto: John Wiley and Sons, 1978.
18. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988.
19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
20. Тананаев М.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.

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

Поступила 30.09.2014

Л.В.Грицай, А.О.Омельчук

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ
В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТА ХЛОРИДУ КАЛЬЦІЮ**

Розроблено метод прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в оксидно-хлоридних розплавах на рідкому галієвому катоді. Знайдено оптимальні умови електролізу, що забезпечують отримання дрібнодисперсного порошку цирконію чистотою не менше за 99,9 %. Ступінь вилучення цирконію із діоксиду вища у хлоридно-оксидних розплавах, які містять катіони натрію та мають меншу кислотну силу.

ВСТУП. На сьогодні найбільш поширеним комерційним методом отримання цирконію є металотермічне відновлення його галогенідних сполук — процес Кролла [1, 2]. До недоліків даного процесу слід віднести його багатостадійність, високу питому матеріало- та енергоємність. Як правило, галогенування та відновлення реалізують у температурному інтервалі 1073—1273 К. Відновлення потребує використання вакуумної техніки та недешевих відновників (магнію, кальцію), супроводжується накопиченням відходів (хлориду магнію або флуориду кальцію), що потребують подальшої утилізації.

Недоліками іншого процесу [3], в основу якого покладено електроліз розплавленої хлоридно-фторидної суміші фторидів цирконію та лужних металів, є відносно невисокий вихід за струмом (не вищий за 62 %), і ступінь вилучення цирконію, а також відокремлення катодного осаду від розплаву та високі питомі витрати електроенергії (до 30 кВт·год на кг цирконію).

Запропонований метод електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в оксидно-хлоридних розплавах [4] дозволяє певною мірою уникнути зазначених вище недоліків, але створює низку нових, зокрема, процедуру підготовки оксидних преформ з метою забезпечення рівномірної катодної поляризації ZrO_2 . Оскільки оксид цирконію має низьку електропровідність, преформи, зокрема, виготовляють пресуванням таблеток з подрібнених оксидів з вуглецем, а в якості катодного струмовідводу використовують сітчасті контейнери з нікелю чи нержавіючої сталі [5]. Таке вирішення проблеми катодної поляризації оксиду, що підлягає відновленню, не забезпечує високий ступінь вилучення металу (в

даному випадку цирконію), оскільки електрохімічні процеси відбуваються переважно на поверхні електродної матриці. Відновлення внутрішніх шарів ускладнюється блокуванням межі поділу фаз ZrO_2 /розплав продуктами відновлення та доставкою катіонів кальцію, що приймають безпосередню участь у відновленні оксиду металу.

У даному повідомленні приведені результати досліджень, що дозволяють підвищити ефективність електрохімічного відновлення оксиду цирконію з оксидно-хлоридного розплаву за допомогою використання рідкого катоду.

Мета виконаних досліджень — визначення можливості та умов електрохімічного відновлення діоксиду цирконію на галієвому катоді.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вольтамперні вимірювання здійснювали на потенціостаті IPCPro VoltalabRF при швидкості запису 100 мВ/с.

Для досліджень використовували заздалегідь зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Хлорид кальцію зневоднювали за методикою, наведеною в роботі [6]. Хлорид калію переплавляли при 1073 К, хлорид літію попередньо сушили 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, після чого прожарювали при температурі 1073 К.

Електроліз проводили в інтервалі температур 873—1123 К, у корундових тиглях циліндричної форми. В кожному досліді в тигель завантажували по 18 г галію та 40 г попередньо зневоднених оксидно-хлоридних електролітичних сумішей наступного складу $CaO-CaCl_2$ (5 % мол.) MCl , де $M - Li, Na$. Необхідний температурний режим електролізу забезпечували в термостатованих лабо-

раторних печах шахтного типу. Після плавлення оксидно-хлоридної електролітної суміші її вносили в тигель з галієм та наважкою порошку діоксиду цирконію з розмірами часток не більшими за 0.2–0.3 мм (50–60 меш) (рис. 1).

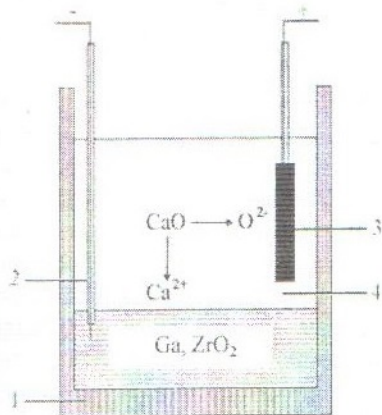


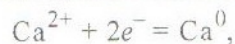
Рис. 1. Схема електролітичної комірки для електрохімічного відновлення цирконію: 1 – корундовий тигель; 2 – молібденовий струмopідвід, ізолюваний кварцевою трубкою; 3 – графітовий анод; 4 – розплавлений електроліт.

Електроліз проводили за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010 L-1. У кожному досліді відновлювали 0.7 г діоксиду цирконію та пропускали через комірку 3.8 А-год електрики при заданій на галієвому катоді густині струму. Після електролізу вміст тигля виливали у попередньо висушену та прогріту виливницю з нержавіючої сталі.

Рентгенофазовий аналіз зразків 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.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Пряме електрохімічне відновлення цирконію можливе лише за наявності оксидно-хлоридної композиції визначеного складу, що містить достатню кількість солі металу, здатного відновлювати цирконій із діоксиду. Згідно із запропонованим процесом в якості такого металу використано кальцій [5]. Для електролітичного відновлення застосовували суміші CaO (10–20)– CaCl_2 (80–90 % мол.) з $t_{\text{пл}} = 1023 \text{ K}$ [7] та CaCl_2 (48.0)– NaCl (47.0)– CaO (5.0), що має температуру плавлення 773 K [8].

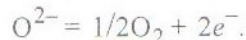
Виконані нами дослідження показали, що для даного процесу може бути рекомендована суміш $\{\text{CaCl}_2$ (42.0)– LiCl (58.0)} + CaO (5–11 % мас.) з $t_{\text{пл}} = 773\text{--}783 \text{ K}$ [9]. Суть процесу полягає в тому, що на катоді з розплавленої хлоридно-оксидної суміші відновлюється кальцій:



який, у свою чергу, відновлює діоксид цирконію:



Іони кисню, що утворились, розряджаються на аноді:



У загальному вигляді електрохімічні перетворення, що відбуваються, можна представити схемою:



з якої випливає, що компоненти розплаву практично не витрачаються на вилучення цирконію. Відновлення відбувається лише за рахунок електричного струму. На відміну від металотермічного відновлення в даному процесі не відбувається зміна складу реакційного середовища, в електрохімічних процесах одночасно приймають участь як аніони, так і катіони, тому є підстави вважати таке відновлення електрохімічним.

Нами запропоновано відновлення здійснювати на рідкому галієвому катоді.

Галій відноситься до низькоплавких металів, має температуру плавлення (303 K) та високу температуру кипіння (2480 K) [10]. В інтервалі температур, при яких відбувається електроліз (873–1123 K), він не випаровується, не взаємодіє ні з зазначеними вище хлоридно-оксидними розплавами на основі сполук кальцію, ні з цирконієм. Завдяки високій адгезії до широкого класу сполук та матеріалів, а також електропровідності, галій у рідкому стані забезпечує надійний контакт з дисперсним порошком діоксиду цирконію, що підлягає відновленню та створює сприятливі умови його електрохімічного відновлення. Загальновідомо, що завдяки сплавоутворенню розряд іонів металів на рідких (розплавлених) катодах відбувається при значно менших потенціалах (на 500–1000 мВ у залежності від природи сплавоутворення та взаємодії між металом, що виділяється, та катодом) [11]. Дана обставина забезпечує суттєве зменшення питомих витрат електроенергії на відновлення.

Як показали дослідження, деполяризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 380 мВ (рис. 2).

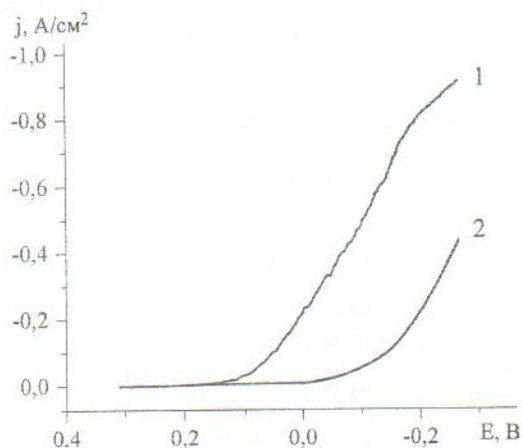
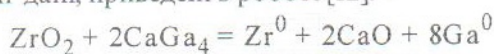
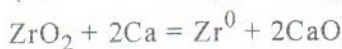


Рис. 2. Вольтамперограми, отримані на галієвому (1) ($U_{\text{поч}} = 439$ мВ) та молібденовому (2) ($U_{\text{поч}} = 235$ мВ) катодах у розплаві $\text{CaCl}_2\text{—NaCl—}(5\% \text{ мол.})\text{CaO}$, $\nu = 100$ мВ/с.

При електролізі на рідких галієвих катодах з хлоридно-оксидного розплаву спочатку виділяється кальцій, який розчиняється у галії, утворюючи з ним стійкі інтерметалідні сполуки $4\text{Ga}^0 + \text{Ca}^0 = \text{CaGa}_4$ ($\Delta G = -5.393$ кДж/моль). Термодинамічні розрахунки показали, що відновлення інтерметалідом CaGa_4 більш імовірно, ніж кальцієм. Для розрахунку ΔG_{CaGa_4} використані дані, приведені в роботі [12].



$$(\Delta G = -179.612 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G = -152.609 \text{ кДж/моль}).$$

Відновлення в рідкій фазі галієвого катоду дозволяє уникнути диспергування кальцію в хлоридно-оксидний розплав, збільшити тривалість контакту з ZrO_2 . При відновленні кальцій переходить в оксид і повертається в розплавлений електроліт, а вільний цирконій у вигляді високодисперсного порошку накопичується в об'ємі галієвого катоду (завдяки більшій питомій масі). Вільний цирконій не розчиняється у розплавленому галії.

Надлишок кисню, еквівалентний зв'язаному з цирконієм, переходить в розплавлений елек-

троліт і виділяється в газоподібному стані на аноді. Завдяки цьому на поверхні галієвого катоду не накопичуються продукти відновлення, не відбувається його блокування. Тому на розклад діоксиду цирконію витрачається лише електрична енергія. Склад хлоридно-оксидного розплаву практично не змінюється. Відновленню піддають не пресований діоксид цирконію, а високодисперсний порошок. Завдяки цьому збільшується площа контакту його з відновником (інтерметалідом CaGa_4). Відповідно зростає ступінь відновлення вихідного діоксиду цирконію. Відновлений цирконій не блокує поверхню діоксиду. Цьому сприяє вимушений тангенціальний рух поверхні катоду при поляризації постійним струмом (ефект Марангоні) [13]. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплаву-електроліту (понад 823–873 К) та галієвого катода (303 К), а також різниці питомих ваг розплаву-електроліту (<3.0), галію (5.91) та цирконію (6.5 г/см³) цирконій, що відновився, легко відокремлюється від оксидно-хлоридної суміші та галієвого катоду. Діоксид цирконію значно легший (5.68 г/см³) за галій та цирконій, тому при розділенні продуктів електролізу не потрапляв у відновлений цирконій. Отриманий цирконієвий порошок (середній розмір 0.01–0.03 мм) за результатами хімічного аналізу містив не менше 99.9 % мас. цирконію, галій у відновленому цирконії не виявлений. Показники отримання цирконію електролітичним відновленням діоксиду

Показники електролітичного вилучення цирконію із діоксиду в оксидно-хлоридних розплавах

Електроліт	Z	j, А/см ²	T, К	α, %
$\text{CaCl}_2(48.0)\text{—NaCl}(47.0)\text{—CaO}(5.0)$	2.04	0.2	873	15.0
		0.3	873	75.6
		0.6	1123	76.5
		1.2	973	77.0
		0.5	1123	76.0
{ $\text{CaCl}_2(42.0)\text{—LiCl}(58.0)$ }(95.0)— $\text{CaO}(5.0)$	2.24	0.6	823	35.0
		0.7	873	65.0
		0.8	873	66.0
		0.9	973	66.0
		1.0	1023	66.0

Примітки. Z – Кислотна сила розплаву; j – густина струму; α – ступінь вилучення цирконію.

цирконію в розплавлених хлоридно-оксидних сумішах на основі сполук кальцію та натрію приведені в таблиці та на рис. 3.

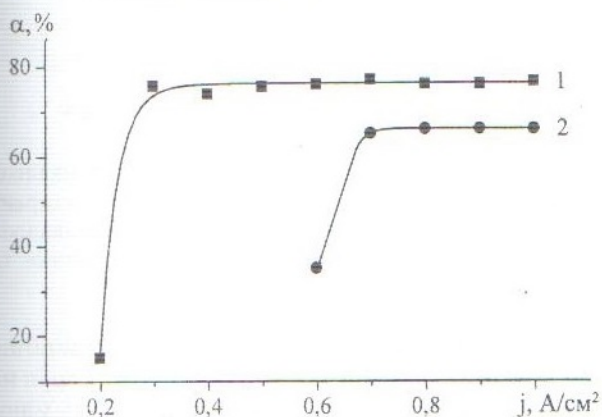


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення цирконію (α) від густини струму (j) для розплавлених електролітів: 1 — $\text{CaCl}_2\text{—NaCl—CaO}$; 2 — $\text{CaCl}_2\text{—LiCl—CaO}$ при температурі 923 K.

Ступінь вилучення цирконію з розплаву, що містить хлорид літію, нижчий порівняно з розплавом на основі хлориду натрію. Це зумовлено тим, що кислотна сила $Z = p - 7.7\chi + 8$ [14] розплаву, що містить катіони літію, вища, ніж розплаву з катіонами натрію і він міцніше зв'язує аніони кисню, які приймають участь в електродних процесах. На користь цього свідчать також залежність ступеня відновлення діоксиду цирконію від густини струму (рис. 3). Відновлення цирконію з розплавів, що містять літій, розпочинається при більш високих густинах струму.

ВИСНОВКИ. Запропоновано електрохімічне відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді. Використання галієвого електрода забезпечує більш високу ефективність розкладу діоксиду цирконію у порівнянні з відомими електрохімічними процесами вилучення тугоплавких металів із хлоридно-оксидних розплавів. Продуктом відновлення є дрібнодисперсний порошок цирконію чистотою 99.9 %, ступінь вилучення залежить від кислотної сили розплаву і тим вища, чим менша остання.

РЕЗЮМЕ. Разработан метод прямого электрохимического восстановления диоксида циркония в оксидно-хлоридных расплавах на жидком галлиевом катоде. Найдены оптимальные условия электролиза, обеспечивающие получение мелкодисперсного порошка циркония чистотой не менее 99.9 %. Степень извлечения циркония из диоксида выше в хлоридно-оксидных расплавах, содержащих катионы натрия, которые имеют меньшую кислотную силу.

SUMMARY. A method for the direct electrochemical reduction of zirconium dioxide in oxide-chloride melts on liquid gallium cathode has been developed. The optimal conditions of electrolysis have been found, which ensure obtaining fine zirconium powder of not under 99.9 % purity. The degree of extraction of zirconium from zirconia is higher in oxide-chloride melts containing sodium cations, which have a lower acid strength.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kroll W.J. // *Z. Anorg. Chem.* -1937. -**B.234**. -S. 42—50.
2. Adamson R.B. *Zirconium production and technology: the Kroll Medal papers 1975–2010*. -Michigan: ASTM International; 2010.
3. Пат. РФ2257426, МПК7 C25C 3/26, C22B 34/14. -Опубл. 27.07.2005.
4. UK Pat. WO 9964638, PCT/GB 99/01781. -Publ. 05.06.1998.
5. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. // *Nature*. -2000. -**407**. -P. 361—364.
6. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. -М.: Металлургия, 1967.
7. Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. // *Расплавы*. -2000. -№ 2. -С. 35—40.
8. Freidina E.B., Fray D.J. // *Thermochim. Acta*. -2000. -**354**. -P. 59—62.
9. Грицай Л.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів*. -Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2014. -С. 37—38.
10. Иванова Р.В. *Химия и технология галлия*. -М.: Металлургия, 1973.
11. Морачевский А.Г., Авалиани А.Ш., Миндин В.Ю. *Жидкие катоды*. -Тбилиси: Изд-во Мицниереба, 1978.
12. Prabhakara Reddy B., Baby R., Nagarajan K., Vasudeva Rao P.R. // *Metallurgical and Materials Transaction B*. -1999. -**30B**. -P. 459—464.
13. Cramer A., Landgraf S., Beyer E., Gerbeth G. // *Exp. Fluids*. -2011. -**50**. -P. 479—490.
14. Zhang Y. // *Inorg. Chem.* -1982. -**21**. -P. 3889—3893.

УДК 547.541 + 547.654

Р.В.Родік

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТРИАМІНОДИПРОПОКСИ-*трет*-БУТИЛКАЛІКСАРЕНУ

Розроблено метод синтезу 5,11,17-триаміно-23-*трет*-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арену (триамінокаліксарену), який полягає в іпсо-нітруванні дипропокси-*трет*-бутилкаліксарену та відновленні тринітропродукту гідразин-гідратом над нікелем Ренея. Взаємодією триамінокаліксарену з електрофільними агентами отримано триамідо-, трикарбамідо-, трисульфоніламідино- та триімінокаліксарени.

ВСТУП. Каліксарени — це макроциклічні сполуки чашоподібної будови, які легко синтезують прецизійною циклоконденсацією *пара*-замішених фенолів та формальдегіду. Наразі проводяться активні дослідження властивостей цих макроциклів [1–6]. Каліксарени, модифіковані аміногрупами (амінокаліксарени), часто використовують в якості вихідних сполук для подальших перетворень. Їх функціоналізацією були отримані пептидо- і гліко-каліксарени [6], комплексоутворювачі для перехідних металів, сполуки з протипухлинною активністю [7], модулятори кальцієвого обміну клітин [8, 9], бактерицидні сполуки [10], агенти для трансфекції [11, 12] та капсули [13].

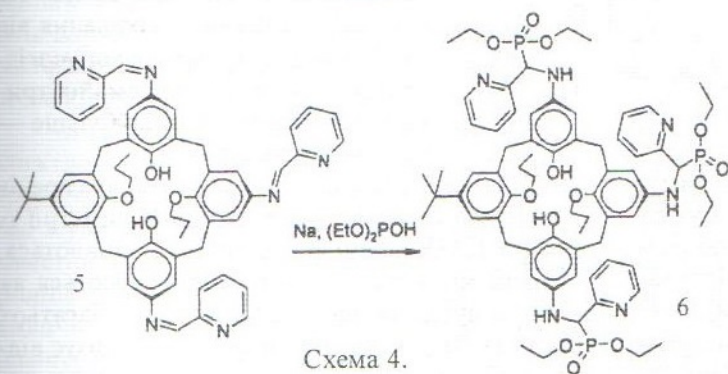
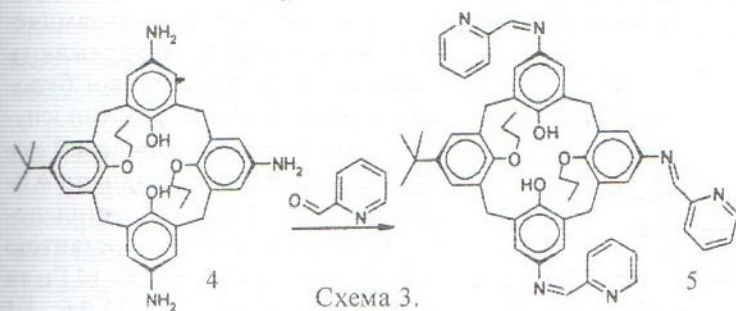
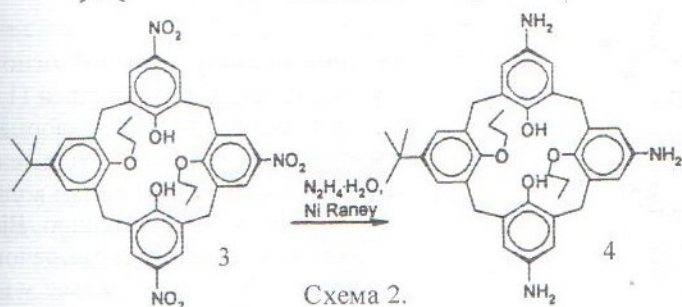
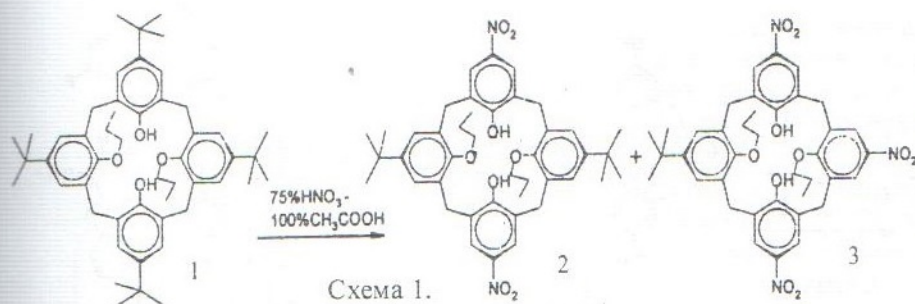
Разом з тим на біологічний ефект похідних амінокаліксаренів впливає кількість та взаємне розташування фармакофорних груп. Наші дослідження інгібіторного впливу каліксарен-біс(аміно)фосфонових кислот на Na^+ , K^+ -АТФазу плазмалеми гладеньком'язових клітин міометрію свідчать, що дистальний регіоізомер має значно більшу активність, ніж проксимальний [14]. У ряду ди- та тетрасульфоніламідінокаліксаренів теж є чіткі закономірності по здатності інгібувати Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТФазу плазмалеми гладеньком'язових клітин міометрію [15]. Глюкозознижувачий ефект сульфонілкарбамідокаліксаренів є більшим у дизаміщеного макроциклу, хоча порогова концентрація прояву ефекту у тетразаміщеної сполуки є меншою [16]. Таким чином, є актуальним синтез та дослідження каліксаренів, модифікованих трьома фармакофорними групами. Тому мета даної роботи — розробка методу синтезу 5,11,17-триаміно-23-*трет*-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арену

(триамінокаліксарену) 4 та його використання як синтону для введення фармакофорних груп на макроциклічну платформу. Поряд із 1,3-діаміно- [8], 1,2-діаміно- [17] та тетраамінокаліксаренами [18] триамінокаліксарен відкриває широкі можливості по регіоселективному дизайну макроциклів, модифікованих різноманітними азотовмісними фармакофорними групами та пошуку взаємозв'язків будова—активність.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Відомо, що продукти реакції іпсо-нітрування дипропокси-*трет*-бутилкаліксарену 1 суттєво залежать від часу реакції, дотримання температурного режиму та концентрації азотної кислоти [19]. При нітруванні каліксарену 1 сумішшю 75 %-ї азотної кислоти та льодяної оцтової кислоти в дихлорометані при 0 °С протягом 12–15 хв утворюються два продукти: основний — динітрокаліксарен 2 та побічний — тринітрокаліксарен 3 (схема 1). Вони були виділені і розділені за допомогою колонкової хроматографії з виходами 78 (2) та 9 % (3).

Оптимізація умов реакції, яка полягала у збільшенні вдвічі кількості нітруючої суміші і проведенні реакції при температурі 20–25 °С протягом 15–20 хв підвищила вихід тринітропохідної 3 до 26 %, в той час як вихід динітрокаліксарену 2 становив 27 %. Подальше збільшення часу проходження реакції різко зменшувало вихід каліксаренів 2 і 3, через 35–40 хв динітрокаліксарен повністю зникав, а кількість тринітрокаліксарену значно зменшувалась за даними тонкошарової хроматографії (ТШХ). Вірогідно, за цих умов відбувається деструкція каліксаренового кістяка.

Методика відновлення нітрокаліксаренів



рофільними реагентами (ізоціанати, хлорангідриди, імідоїлхлориди та альдегіди) одержані відповідні трикарбамідо-, триамідо-, трисульфоніламідино- та триімінокаліксарени (схеми 3, 5–7).

Триімінокаліксарен 5 отримували за схемою 3.

Невеликий надлишок (10–20 %) піколінальдегіду кип'ятили 14–16 год з триамінокаліксареном 4 у сухому бензолі над молекулярними ситами. Хід реакції контролювали за даними ТШХ.

Після упарювання бензолу продукт переосадили з суміші ТГФ—пентан (при цьому видаляється надлишок альдегіду). Отриманий імінокаліксарен 5 — кристалічна речовина жовтого кольору.

Приєднанням до С=N-зв'язків триімінокаліксарену 5 діетилфосфіту в умовах реакції Пудовіка синтезовано триамінофосфонат 6 (схема 4).

Завдяки наявності трьох хіральних атомів вуглецю та асиметрії заміщення макроциклічної платформи амінофосфонат 6 існує у вигляді 8 стереоізомерів, з яких дві пари — енантіомери [21].

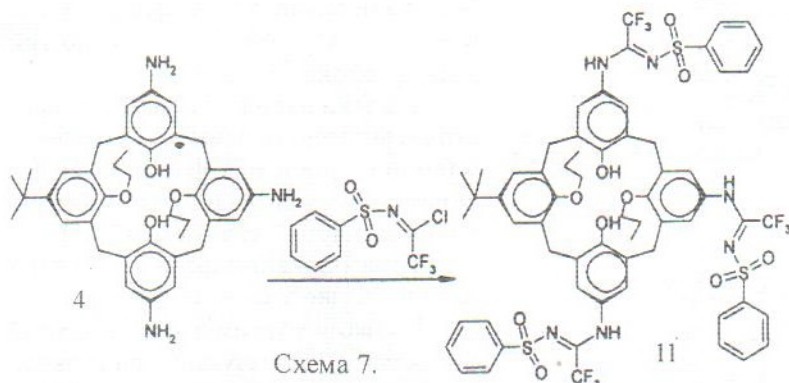
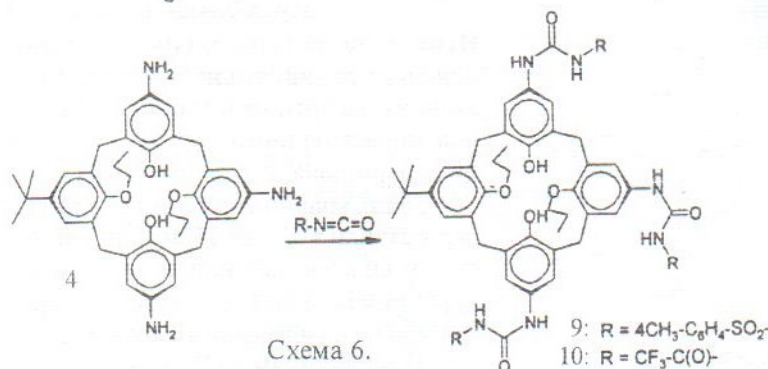
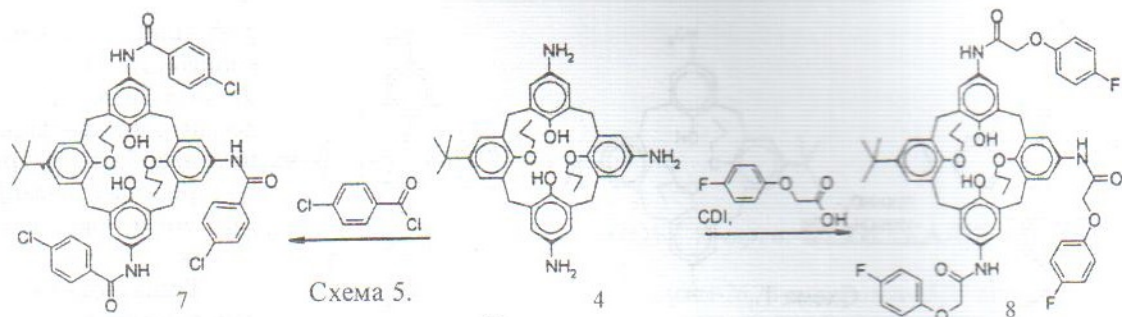
Триамідокаліксарени 7 та 8 отримували згідно зі схемою 5.

Каліксарентриамід *n*-хлоробензойної кислоти 7 синтезували при тривалому кип'ятінні надлишку відповідного хлорангідриду з амінокаліксареном у толуолі. Після упарювання розчинника залишок промили метанолом і одержали чистий амід 7 у вигляді світло-жовтих кристалів із задовільним виходом. Амід *n*-фторофеноксіоцтової кислоти 8 синтезували за допомогою конденсуючого агента — карбодіімідазолу (CDI).

[20] з успіхом використана для відновлення тринітро-дипропоксикаліксарену 3 після незначної зміни (схема 2). Реакцію проводили в 2-пропанолі замість абсолютного етанолу. Було використано надлишок гідразин-гідрату в присутності каталізатора нікелю Ренея, виходи в реакції практично кількісні.

Реакціями триамінокаліксарену 4 з елект-

На першій стадії було отримано аддукт кислоти та CDI, до якого *in situ* додали амінокаліксарен 4 та перемішували при нагріванні добу, контролюючи хід реакції за даними ТШХ. Після упарювання розчинника залишок перекристалізували з водного метанолу і одержали чистий амід 8 у вигляді безкольорових кристалів із добрим виходом.



Трикарбамідокаліксарени 9 та 10 отримували згідно зі схемою 6. Реакцію проводили у безводних умовах. При повільному додаванні розчину ізоціанату до розчину триаміну 4 відбувалась швидка реакція з утворенням безбарвних дрібнокристалічних осадів каліксарентрикарбамідів 9 та 10. Перемішування проводили протягом 6–8 год, осад відфільтровували та сушили на повітрі. Трикарбамідокаліксарени 9 та 10 є слабо забарвленими кристалічними речовинами.

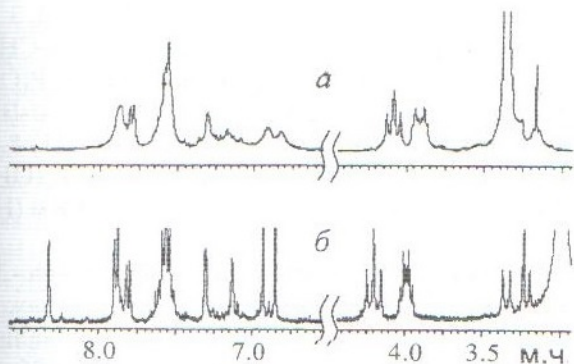
Каліксарен 11 з трьома сульфоніламідними групами одержували реакцією триамінокаліксарену 4 з N-сульфонілімідоїлхлоридом [8] (схема 7). Реакцію проводили при кімнатній температурі у сухому бензолі в присутності еквівален-

ту триетиламіну в якості основи. Сульфоніламідінокаліксарен 11 випадав в осад разом із гідрохлоридом триетиламіну і був легко відділений від останнього промиванням водно-метанольною (9: 1) сумішшю. Він є безбарвною кристалічною речовиною, що добре розчиняється у широкому колі розчинників.

Сpektри ^1H ЯМР тризаміщених калікс[4]аренів відображають особливості їх просторової будови у розчинах. Ці каліксарени існують у конформації сплюснений конус, про що свідчить наявність АВ-системи CH_2 -протонів метиленових груп макроциклу з константою спин-спинової взаємодії 13–14 Гц та різницею хімічних зсувів $\delta\Delta$ 0.6–1.1 м.ч. [22]. Найменше відхилення від конформації регулярний конус згідно із значенням $\delta\Delta$ притаманне триамінокаліксарену 4, а найбільше — триімінокаліксарену 5.

У зв'язку з наявністю в таких каліксаренів з елементів симетрії лише площини симетрії їх спектри ПМР значним чином ускладнюються. Сигнали місткових CH_2 -груп проявляються як дві пари дублетів, що накладаються в багатьох сполуках. Відстань між ними характеризує відхилення від конформації регулярний конус у розчинах і залежить від полярності розчинника та типу замісників.

Мають місце і ускладнення спектрів через утворення внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків та уповільнене обертання функціональних груп відносно одинарних зв'язків. Але при підвищенні температур вплив цих факторів зменшується і спектри ПМР стають чіткіши-



Спектр ПМР трисульфонамідинокаліксарену 11 (300 МГц, ДМСО- d_6): а — при 293; б — 328 К.

ми і однозначно відповідають структурі каліксарену (рисунок).

Таким чином, реакцією нітрування дипропокси-трет-бутилкаліксарену сумішшю 75 %-ї азотної кислоти та льодяної оцтової кислоти при кімнатній температурі протягом 15–20 хв отримано тринітрокаліксарен. Він був кількісно відновлений до відповідного триамінокаліксарену — реакційно-здатного синтону, придатного для введення фармакофорних груп на макроциклічну платформу. Так були синтезовані триамідо-, трикарбамідо-, трисульфонамідино- та триімінокаліксарени, а з останнього — каліксарен-трісамінофосфонат. Отримані похідні дають можливість подальшого вивчення біологічних ефектів даних фармакофорних груп, розміщених на каліксареновій платформі, та дослідження взаємозв'язків будова—активність.

Спектри ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{31}P вимірювали на спектрометрах Gemini VXR-200 та Varian XL-300 (робочі частоти вказані при описі спектрів), хімічні зсуви сигналів встановлювали відносно гексаметилдисилоксану та гексафторбензолу (внутрішній стандарт) і 85 %-ї фосфорної кислоти (зовнішній стандарт) відповідно. Температури нагрівання визначали на приладі Boetius. Аналітичну тонкошарову хроматографію проводили на пластинках із нанесеним силікагелем (Silufol), препаративну хроматографію — на силікагелі фірми Merck.

Всі реакції з хлорангідрідами, імідоїлхлорідами, ізоціанатами проводили у сухій атмосфері, використовуючи безводні розчинники. Бензол, діетиловий етер та хлористий метилен дистилювали над P_2O_5 , ТГФ переганяли над КОН і

двічі над Na, зберігали над стружкою Na. Хлороформ та ацетонітрил переганяли над P_2O_5 і використовували без зберігання.

Нітрування трет-бутил-2,4-дипропоксикаліксарену 1. До розчину 5,17,11,23-тетра-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арену 1 [23] (490 мг, 0.67 ммоль) у хлористому метилені (18 мл) при температурі 25 °С додавали по краплям суміш 75 %-ї азотної (2 мл) та оцтової (2 мл) кислот. Розчин миттєво набував синечорного кольору та знебарвлювався. Реакційну суміш перемішували 20–25 хв та виливали у воду (100 мл), органічний шар відділяли, промивали водою та розсолем (по 20 мл) та сушили 12 год над сульфатом натрію. Розчинник відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст., 30 °С). Залишок розділяли на силікагелі (0.063–0.100 мм), елюент — хлороформ, $R_f(3)$ 0.15, $R_f(2)$ 0.5.

5,11,17-тринітро-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арен (3). Жовта кристалічна речовина, вихід 25.5 %. $T_{\text{пл}} = 280\text{--}281^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.07 с (9H, *t*-BuH) 1.29 та 1.32 два т ($J=7.5$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2.09 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.55 та 3.62 два д ($J=13.4$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{\text{eq}}\text{Ar}$), 4.01 та 4.06 два т ($J=6.2$ Гц, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.21 та 4.36 два д ($J=13.4$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{\text{ax}}\text{Ar}$), 6.95 с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.83 с (2H, $\text{O}_2\text{N}-\text{ArH}$), 8.11 с (4H, $\text{O}_2\text{N}-\text{ArH}$), 9.05 с (2H, OH).

Знайдено, %: C 64.79; H 5.99; N 5.64. $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_{10}$. Розраховано, %: C 65.23; H 5.91; N 6.00.

5,11,17-триаміно-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арен (4). До суспензії тринітрокаліксарену 3 (2 г, 2.86 ммоль) у 2-пропанолі (120 мл) додавали гідразингідрат (3 мл) та нагрівали при перемішуванні до 70 °С і прибавляли суспензію нікелю Ренея (10 %, 0.2–0.3 мл). Реакційну суміш кип'ятили при перемішуванні 6–7 год до повного розчинення осаду та знебарвлення розчину. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури нікель Ренея відфільтровували крізь шар силікагелю (1–1.5 см). Розчинник відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст., 80 °С). Для повного видалення води до продукту додавали толуол (20 мл), який потім відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст., 110 °С). Залишок перекристалізували з толуолу та сушили у вакуумі. Отримали триамінокаліксарен 4 у вигляді світло-жовтої кристалічної речовини, що повільно окислюється на повітрі до рожевого ко-

льору. Вихід 1.7 г, 97 %. $T_{пл} = 250-252^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.12 с (9H, *t*-Bu), 1.23 т ($J=7.3$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.03 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.00–3.40 уш. с (6H, NH_2), 3.12 та 3.25 два д ($J=12.7$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.85 та 3.91 два т ($J=6.4$ Гц, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.19 та 4.25 два д ($J=12.8$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 6.11 с (2H, NH_2-ArH), 6.5 д ($J=4.0$ Гц, 4H, NH_2-ArH), 6.93 с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.90 уш. с (2H, OH).

5,11,17-три(2-піридилметиліден) аміно-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропокси-калікс[4]арен (5). До розчину триамінокаліксарену 4 (410 мг, 0.67 ммоль) у бензолі (18 мл) додавали піридин-2-альдегід (240 мг, 2.22 ммоль). Реакційну суміш кип'ятили над молекулярними ситами 16 год. Після її охолодження молекулярні сита відокремлювали, розчинник відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст., 90°C). Залишок переосадили з суміші ТГФ–пентан (1:4) і продукт 5, світло-жовту тверду речовину, відфільтрували та сушили на повітрі. Вихід 450 мг, 71.5 %. $T_{пл} = 273-275^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.10 с (9H, *t*-Bu), 1.34 уш. т ($J=6.9$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.04 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.60 уш. с (4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.98 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.20 та 4.23 два д ($J=11.6$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 7.19 уш. т (1H, 4-PyrH) 7.25 та 7.26 два с (4H, *t*-Bu-ArH, N-ArH), 7.42 та 7.46 два уш. с (6H, N-ArH, 4-PyrH), 7.63 т ($J=6.9$ Гц, 1H, 5-PyrH), 7.88 м (1H+2H, 3,5-PyrH), 8.10 д ($J=7.5$ Гц, 2H, 3-PyrH), 8.43 с (1H, N=CH-Pyr), 8.45 д ($J=4.4$ Гц, 1H, 6-PyrH), 8.62 с (2H, N=CH-Pyr), 8.67 д ($J=4.4$ Гц, 2H, 6-PyrH), 8.95 с (2H, OH).

Знайдено, %: C 76.55; H 6.50; N 9.23. $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4$. Розраховано, %: C 76.69; H 6.44; N 9.58.

5,11,17-три(діетоксифосфорил-2-піридилметил) аміно-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропокси-калікс[4]арен (6). До діетилфосфіту (15 мл) додавали натрій (40 мг, 1.74 ммоль), а після його розчинення — каліксаренімін 5 (150 мг, 0.17 ммоль). Розчин перемішували при кімнатній температурі 24 год. Реакційну суміш виливали у воду (230 мл), до неї прибавляли при перемішуванні триетиламін до стійкого рН 8–9 та залишали на 8–12 год при 5°C . Безбарвний осад продукту відфільтровували та сушили на повітрі. Вихід 100 мг, 47 %. $T_{пл} = 118^{\circ}\text{C}$. RRR+RRS+RSR+SRR+RSS+SSS+SSR+SRS — стереоізомерні форми. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.02 с (*t*-Bu), 1.12 с (*t*-Bu), 1.24 (P-O-CH₂-CH₃),

O-CH₂-CH₂-CH₃), 2.05 м -CH₂-CH₂-CH₃), 3.16 м ($\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.88 м (P-O-CH₂-CH₃, O-CH₂-CH₂-CH₃), 4.22 м ($\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 4.88 м (CH-P(O)), 6.36 м (N-ArH), 7.42 м (N-ArH), 7.56 м (*t*-Bu-ArH), 7.83, 7.97 та 8.24 три м (3,4,5-PyrH) 8.60 уш. д (6-PyrH), 9.68, 9.75 та 9.82 три с (OH). ЯМР ^{31}P , (CDCl_3 , 80.95 МГц), δ , м.ч.: 21.8 м (HC-P(O)(OEt)₂).

5,11,17-три(4-хлорофеніл) карбоксамідо-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропокси-калікс[4]арен (7). До розчину триамінокаліксарену 4 (480 мг, 0.787 ммоль) у толуолі (25 мл) при перемішуванні додавали протягом 5 хв розчин 4-хлоробензоїлхлориду (440 мг, 2.51 ммоль) у толуолі (10 мл). Реакційну суміш кип'ятили при перемішуванні 18 год. Після охолодження осад, що випав, відфільтрували, фільтрат упарили. Залишок промили метанолом (10 мл) та кристалізували з толуолу. Безбарвна кристалічна речовина: вихід 280 мг, 35 %. $T_{пл} = 235-237^{\circ}\text{C}$; ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.14 с (9H, *t*-Bu), 1.33 т ($J=7.2$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.01 уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.42 та 3.47 два д ($J=12.4$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.96 уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.20 та 4.25 два д ($J=12.4$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 7.10 с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.38 с (2H, NH-ArH), 7.51 та 7.57 два уш. с (4H, NH-ArH), 7.51 та 7.60 два д ($J=8.3$ Гц, 2H+4H, C(O)ArH, мета), 7.81 та 7.96 два д ($J=8.3$ Гц, 2H+4H, C(O)-ArH, орто), 8.59 с (2H, OH), 10.00 та 10.04 два с (1H+2H, NH).

Знайдено, %: C 68.80, H 5.88, Cl 10.60, N 4.13. $\text{C}_{59}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_7$. Розраховано, %: C 69.11, H 5.50, Cl 10.37, N 4.10.

5,11,17-три(4-фторофенілокси) ацетамідо-23-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропокси-калікс[4]арен (8). До суспензії 4-фторофеноксі-оцтової кислоти (290 мг, 1.70 ммоль) в ацетонітрилі (10 мл) при перемішуванні додавали протягом 5 хв розчин CDI (ди(1H-імідазоліл-1)метанону, 300 мг, 1.85 ммоль) в ацетонітрилі (5 мл). Отриману суміш нагрівали до закінчення виділення газу. До одержаного розчину прибавляли протягом 10 хв розчин триамінокаліксарену 4 (330 мг, 0.54 ммоль) в ацетонітрилі (20 мл). Реакційну масу перемішували при 80°C (в бані) під аргоном. Через кожні 8 год хід реакції перевіряли за допомогою ТШХ відносно вихідного амінокаліксарену. Через 24 год розчинник упарили на роторному випаровувачі, залишок пере-

кристалізували з водного метанолу та промили гарячим 2-пропанолом. Безбарвна кристалічна речовина: вихід 330 мг 57.3 %. $T_{пл} = 152\text{--}153\text{ }^{\circ}\text{C}$; ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.13 с (9H, *t*-Bu), 1.31 т ($J=7.4$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.99 уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.38 та 3.43 два д ($J=12.2\text{--}4$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.93 уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.17 та 4.19 два д ($J=12.2\text{--}4$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 4.52 с (2H $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 4.62 с (4H $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 6.92 м (2H, $\text{C}(\text{O})\text{ArH}$, мета), 7.04 уш. м (4H+2H+2H $\text{C}(\text{O})\text{ArH}$ мета, $\text{C}(\text{O})\text{ArH}$ орто, *t*-Bu-ArH), 7.15 т ($J=8.8$ Гц, 4H $\text{C}(\text{O})\text{ArH}$ орто), 7.25 с (2H, NH-ArH), 7.34 та 7.45 два уш. д (4H, NH-ArH), 8.55 с (2H, OH), 9.75 с (2H, NH) 9.85 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 68.28, H 5.62, N 4.01. $\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_{10}$. Розраховано, %: C 69.85, H 5.86, N 3.94.

5, 11, 17-три(4-сульфонілтолуол) уреїдо-23-трет-бутил-26, 28-дигідрокси-25, 27-дипропосикалікс[4]арен (9). До розчину триамінокаліксарену 4 (460 мг, 0.75 ммоль) у діетиловому етері (12 мл) та ТГФ (6 мл), який містив 2 краплі триетиламіну, при перемішуванні додавали по краплям протягом 5 хв розчин ізоціанату (490 мг, 2.50 ммоль) у діетиловому етері (6 мл). Реакційну суміш перемішували 6 год. Осад карбамідокаліксарену 9, що утворився, відфільтрували та промили етером, потім сушили на повітрі. Безбарвна кристалічна речовина. Вихід 600 мг, 66 %. $T_{пл} = 245\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розкл.). ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.10 с (9H, *t*-Bu), 1.25 уш. т (6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.94 уш. м, (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.40 уш. с (9H, $\text{SO}_2-\text{Ph}-\text{CH}_3$), 3.31 та 3.41 два д ($J=12.9$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.86 два уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.07 та 4.10 два уш. д ($J=12.9$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 6.89 уш. с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.00, 7.04 та 7.12 три уш. с (6H, N-ArH), 7.40 уш. м (6H, SO_2-PhH , мета), 7.77 та 7.83 два д ($J=7.5$ Гц, 2H+4H, SO_2-PhH , орто), 8.41 уш. с (3H, NH), 8.47 с (2H, OH), 10.45 уш. с (3H, NH).

Знайдено, %: C 60.93, H 6.79, N 6.31, S 7.92. $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{S}_3$. Розраховано, %: C 61.98, H 5.7, N 6.99, S 8.01.

5, 11, 17-трис(трифторметилацетил) уреїдо-23-трет-бутил-26, 28-дигідрокси-25, 27-дипропосикалікс[4]арен (10). До розчину триамінокаліксарену 4 (310 мг, 0.51 ммоль) у діетиловому етері (15 мл) та ТГФ (4 мл), який містив 2 краплі ді-ізо-пропілетиламіну, при перемішуванні додавали по краплям протягом 5 хв розчин ізоціана-

ту (235 мг, 1.67 ммоль) у діетиловому етері (12 мл). Реакційну суміш перемішували 6 год. Залишили на ніч при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осад карбамідокаліксарену 10, що утворився, відфільтрували та промили етером. Сушили на повітрі. Безбарвна кристалічна речовина. Вихід 240 мг, 46 %. $T_{пл} = 315\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.13 с (9H, *t*-Bu), 1.25 т ($J=7.1$ Гц, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.00 уш. м, (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.47 уш. д ($J=12.6$ Гц, 4H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.93 та 3.95 два уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.16 та 4.18 два уш. д ($J=12.6$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 7.13 с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.11, с (2H, N-ArH) 7.26 та 7.38 два уш. с (4H, N-ArH), 8.63 с (2H, OH), 9.41 та 9.47 два с (1H+2H, NH), 11.61 та 11.67 два уш. с (3H, NH). ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 188.14 МГц), δ , м.ч.: -74.5 с (2F), -74.6 с (1F).

Знайдено, %: C 51.97, H 5.28, N 7.80. $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{F}_9\text{N}_6\text{O}_{10}$. Розраховано, %: C 54.97, H 4.61, N 8.18.

5, 11, 7-три(трифтор) метил(фенілсульфоніліміно) метиламіно-23-трет-бутил-26, 28-дигідрокси-25, 27-дипропосикалікс[4]арен (11). До розчину триамінокаліксарену 4 (250 мг, 0.41 ммоль) та триетиламіну (120 мг, 1.19 ммоль) у бензолі (30 мл) при перемішуванні додавали протягом 15 хв розчин імідоїлхлориду (350 мг, 1.29 ммоль) у бензолі (10 мл). Реакційну суміш перемішували 16 год при кімнатній температурі. Утворений у результаті реакції осад трисульфоніламідину 11 та солянокислого триетиламіну відфільтрували. Осад промили бензолом та двічі сумішшою вода-метанол (9:1, v/v). Сушили на повітрі. Отримали каліксаренсульфоніламідин 11 у вигляді безбарвної кристалічної речовини. Вихід 420 мг, 78 %. $T_{пл} = 225\text{--}227\text{ }^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 299.94 МГц), δ , м.ч.: 1.03 с (9H, *t*-Bu), 1.27 уш. т (6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.95 уш. м, (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.18 д ($J=13.5$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.32 уш. д (2H, $\text{ArCH}_{eq}\text{Ar}$), 3.85 та 3.95 два уш. м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.05 та 4.09 два д ($J=13.5$ Гц, 2H, $\text{ArCH}_{ax}\text{Ar}$), 6.81 та 6.92 два уш. с (4H, N-ArH), 7.19, уш. м (2H, N-ArH), 7.31 с (2H, *t*-Bu-ArH), 7.57 уш. с (9H, SO_2-PhH), 7.79 д ($J=7.2$ Гц, 2H, SO_2-PhH), 7.88 уш. с (4H, SO_2-PhH), 8.68 с (2H, OH), 10.82 та 11.24 два с (1H+2H, NH). ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 188.14 МГц), δ , м.ч.: -66.1 с (3F), -65.6 с (6F).

Знайдено, %: C 56.60, H 5.06, N 6.33, S, 7.06. $\text{C}_{62}\text{H}_{59}\text{F}_9\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_3$. Розраховано, %: C 56.61, H 4.52, F 13.00, N 6.39, S 7.31.

РЕЗЮМЕ. Разработан метод синтеза 5,11,17-триамино-23-*терт*-бутил-26,28-дигидрокси-25,27-дипропоксиаликс[4]арена (триаминоаликсарена), который заключается в *ипсо*-нитровании соответствующего дипропокси-*терт*-бутилкаликсарена и восстановлении тринитропроизводного гидразин-гидратом над никелем Ренея. Реакциями триаминоаликсарена с электрофильными реагентами получены триамидо-, трикарбамидо-, трисульфониламидино- и трииминоаликсарены. Из последнего синтезирован каликсарен-трисульфониофосфат.

SUMMARY. Method of 5,11,17-trisamino-23-*tert*-butyl-26,28-dihydroxy-25,27-dipropoxy-calix[4]arene (trisaminocalixarene) synthesis was developed. Method consists in *ipso*-nitration of corresponded dipropoxy-*tert*-butylcalixarene, separation of nitroderivatives and reduction of obtained trinitrocalixarene with hydrazine-hydrate on Ni Raney. Reaction of tris-aminocalixarene with electrophilic reagents trisamido-, tricarbamido-, trisulfonylamidino and trisiminocalixarenes were obtained. Latter was transformed to calixarene-trisaminophosphate.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A. // Perspectives in Supramolecular Chemistry. Vol. 7: Crystal Design: Structure and Function / Ed. G.R.Desiraju. -New York: John Wiley and Sons, 2003. -P. 153—176.
2. Martz J., Graf E., B De Cian A., Hosseini M.W. // Perspectives in Supramolecular Chemistry. Vol. 7: Crystal Design: Structure and Function / Ed G.R.Desiraju. -New York: John Wiley and Sons, 2003. -P. 177—210.
3. Ludwig R. // Microchim. Acta. -2005. -152, № 1-2. -P. 1—19.
4. Baldini L., Casnati A., Sansone F., Ungaro R. // Chem. Soc. Rev. -2007. -36, № 2. -P. 254—266.

5. Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. // Curr. Med. Chem. -2009. -16, № 13. -P. 1630—1655.
6. Calixarenes 2001 / Eds. Z.Asfari, V.Boehmer, J.Harrowfield, J.Vicens. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2001. -P. 700.
7. Zhou H., Wang D., Baldini L. et al. // Org. Biomol. Chem. -2006. -4, № 12. -P. 2376—2386.
8. Rodik R.V., Boyko V.I., Danylyuk O.B. et al. // Tetrahedron Lett. -2005. -46, № 43. -P. 7459—7462.
9. Лабинцева Р.Д., Слінченко Н.М., Веклич Т.О. та ін. // Укр. біохім. журн. -2007. -79, № 3. -P. 44—54.
10. Frish L., Sansone F., Casnati A. et al. // J. Org. Chem. -2000. -65, № 16. -P. 5026—5030.
11. Lalor R., DiGesso J.L., Mueller A., Matthews S.E. // Chem. Commun. -2007. -№ 46. -P. 4907—4909.
12. Sansone F., Dudic M., Donofrio G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -128, № 45. -P. 14528—14535.
13. Vysotsky M. O., Mogck O., Rudzevich Y. et al. // J. Org. Chem. -2004. -69, № 15. -P. 6115—6120.
14. Веклич Т.О., Шкрабак О.А., Родік Р.В. та ін. // Укр. біохім. журн. -2010. -82, № 1. -С. 6—17.
15. Veklich T. A., Shkrabak A. A., Slinchenko N. N. et al. // Biochemistry (M). -2014. -79, № 5. -P. 417—424.
16. Пат. України на кор. модель. -Опубл. 25.02.2015.
17. Родік Р.В. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2012. -10, № 3. -С. 69—74.
18. Van Wageningen A.M.A., Snip E., Verboom W. et al. // Liebigs Ann./Recueil. -1997. -№ 11. -P. 2235—2245.
19. Mogck O., Bohmer V., Ferguson G., Vogt W. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1996. -№ 14. -P. 1711—1715.
20. Timmerman P., Verboom W., Reinhoudt D.N. et al. // Synthesis. -1994. -№ 2. -P. 185—192.
21. Бойко В.І., Кальченко В.І., Єсипенко О.А. Хіральні каліксарени. -Київ: "Компринт", 2013.
22. Bohmer V. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -34, № 7. -P. 713—745.
23. Iwamoto I., Araki K., Shinkai S. // Tetrahedron. -1991. -47, № 25. -P. 4325—4329.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 12.12.2014

А.С.Бушуєв, О.О.Колбасюк, М.О.Лагутенко, Г.А.Галстян

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ
ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ В ОЦОВІЙ КИСЛОТІ

Досліджено реакцію озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті. Показано, що озон переважно руйнує ароматичну систему (60 %) з утворенням озонідів, які далі перетворюються в гідроперокси, альдегіди та карбонові кислоти. Серед продуктів окиснення бічного ланцюга знайдено ацетофенон (34 %), метилфенілкарбінол, бензальдегід та бензойну кислоту. Розглянуто хімічну схему окиснення етилбензену і продуктів його перетворення, яка задовільно описує експериментальні дані.

ВСТУП. Дослідження реакції рідкофазного окиснення етилбензену озоном має практичне значення для створення нових екологічно чистих окиснювальних технологій одержання метилфенілкарбінолу та ацетофенону [1]. У зв'язку з цим вивчення кінетики та механізму реакції етилбензену з озоном в оцтовій кислоті є актуальною задачею.

У даній роботі вивчено кінетичні особливості реакції озону з етилбенzenом в льодяній оцтовій кислоті при температурах 10–40 °С і атмосферному тиску. Озон використовували, синтезований з повітря у бар'єрному розряді [2].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Константи швидкості реакції озону з етилбенzenом і продуктами його окиснення за етильною групою визначали, використовуючи термостатований реактор типу "каталітична качка" об'ємом 0.05 л, по зміні концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора. Для безперервного фіксування концентрації озону в озоні повітряній суміші крізь проточну кювету спектрофотометра пропускали газ, при цьому на діагностичній стрічці приладу фіксувались показники оптичної густини, відповідні визначеній концентрації озону, яку розраховували за калібрувальним графіком та формулою $[O_3] = D/\epsilon \cdot L$, де $[O_3]$ — концентрація озону в газі, моль·л⁻¹; D — оптична густина озоні повітряної суміші; ϵ — коефіцієнт екстинції, що дорівнює 3025 при $\lambda = 254$ нм [3]; L — довжина кювети, l — 7 см.

Після насичення розчинника озоном в реактор вводили точно виміряний об'єм розчину субстрату. Змішування газової та рідкої фази здійснювали за рахунок коливання реактора зі швидкістю ≥ 9 коливань за секунду, що дозволяло вести реакцію у кінетичній області (рис. 1).

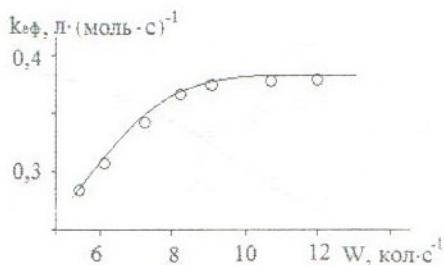


Рис. 1. Залежність величини ефективного коефіцієнта швидкості окиснення етилбензену озоном ($k_{\text{эф}}$) від кількості коливань "каталітичної качки". $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.02$ л; $t = 15$ °С.

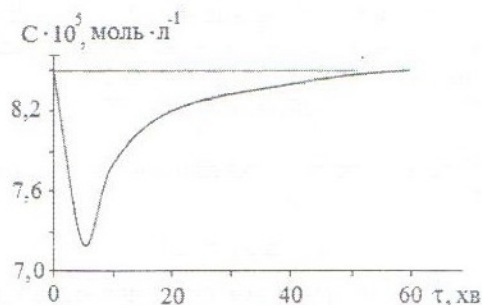


Рис. 2. Озонограма окиснення етилбензену озоном в оцтовій кислоті при температурі 15 °С. C — концентрація озону; $[O_3]_0 = 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

На рис. 2 представлена озонограма окиснення етилбензену, за якою розраховували ефективні константи швидкості ($k_{\text{эф}}$, що враховували реакцію озону за різними напрямками) відповідно до формули [2]:

$$k_{\text{эф}} = \omega([O_3]_0 - [O_3]_k) / \alpha [O_3]_k^n [ArH]_0^m, \quad (1)$$

де ω — швидкість газового потоку, с⁻¹; α — коефіцієнт Генрі; $[ArH]_0$ — початкова концентрація субстрату, моль·л⁻¹; $[O_3]_0$, $[O_3]_k$ — концентрація

озону у газовій фазі до і після реактора, моль·л⁻¹; n і m — порядки реакції по реагентах.

Кількість поглинутого озону визначалась за озонограмами за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega([O_3]_0\tau - \int_0^\tau [O_3]_0 d\tau), \text{ моль} \quad (2)$$

з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площі криволінійних фігур (враховувалась площа, обмежена кривими, що характеризували зміну у часі $[O_3]_0$ та $[O_3]_K$) (рис. 3).

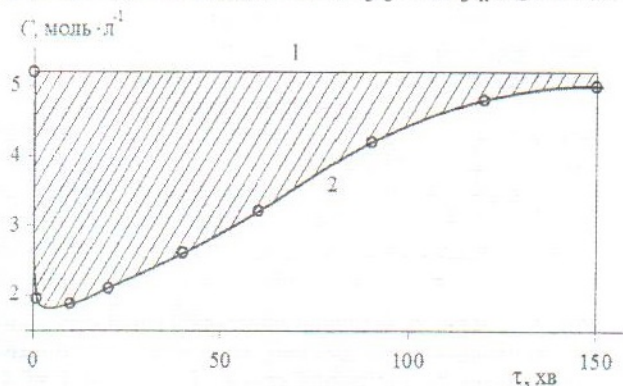


Рис. 3. Кінетична крива поглинання озону в реакції з етилбенzenом в оцтовій кислоті: 1 — концентрація озону на вході в реактор, 2 — на виході з реактора. Тут і на рис. 4 $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.01$ л; $\omega = 30$ л·год⁻¹; $t = 1.5^\circ C$.

Стехіометричний коефіцієнт за озоном знаходили за формулою:

$$n = \Delta O_3 / \Delta ArH, \quad (3)$$

де ΔArH — витрата реагенту, що відповідає кількості поглиненого озону (ΔO_3); зазвичай ΔArH дорівнює наважці етилбенzenу в молях.

Концентрацію етилбенzenу та продуктів подальшого його перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3.5 мм, заповненою носієм Інертон Супер з нанесеною на нього нерухомою фазою FFAP у кількості 5 % від маси носія за наступних умов: температура термостату — за програмою 115–175 °C за 10 хв; швидкість газу-носія (азот) — 1.8; водню — 1.8; повітря — 18 л·год⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували 4-нітрохлорбензен.

Концентрацію пероксидних продуктів реакції аналізували іодометричним методом, а кар-

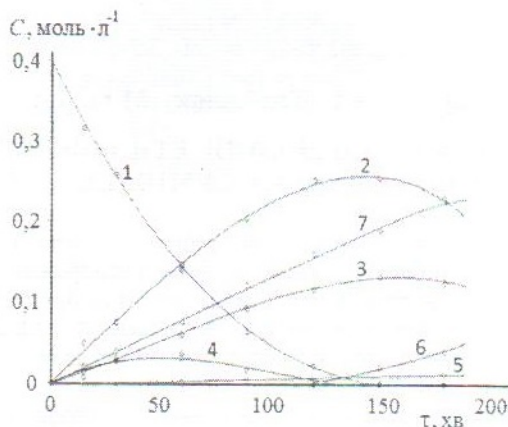


Рис. 4. Кінетика окиснення етилбенzenу озоном в оцтовій кислоті: 1 — етилбензен; 2 — озоніди; 3 — ацетофенон; 4 — метилфенілкарбінол; 5 — бензальдегід; 6 — бензойна кислота; 7 — карбонові кислоти. C — концентрація етилбенzenу і продуктів його перетворення; τ — час окиснення.

бонових кислот — методом нейтралізації.

На рис. 4 наведені результати досліджень реакції озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті при температурі 15 °C. Як видно з рисунку, основними продуктами окиснення є пероксиди (60 %) — продукти озонолітичної деструкції бензенового кільця, і меншою мірою — продукти окиснення за етильною групою — метилфенілкарбінол (в умовах екстремуму на кривій вихід його становить 10 %) (крива 4), ацетофенон (34 %, крива 3), бензальдегід (2 %, крива 5) і бензойна кислота (крива 6). Окрім того, серед продуктів реакції в розчині ідентифіковано значні кількості карбонових кислот (45 %, 150 хв, крива 7); передбачається, що вони є продуктами окиснення аліфатичних альдегідів.

Кінцевими продуктами окиснення етилбенzenу за бічним ланцюгом є бензойна кислота. Метилфенілкарбінол, ацетофенон і бензальдегід — проміжні продукти, які підлягають подальшому окисненню: метилфенілкарбінол до ацетофенону, а ацетофенон — до бензойної кислоти через проміжний бензальдегід. Про це свідчить характер кінетичних кривих (рис. 4), за якими максимумами концентрацій спирту (крива 4) і кетону (крива 3) співпадають з початком накопичення продуктів їх окиснення (відповідно криві 3 та 6).

α -Фенілетилгідропероксид в умовах дослідів і застосованих методик аналізів не ідентифікується, оскільки в реакційній масі поруч з ним значною мірою знаходяться пероксидні продук-

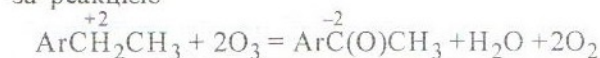
Вплив тривалості витримки суміші розчинів пероксидів етилбензену з калій йодом на результати аналізів

$\tau_{\text{окисн}}, \text{XB}$	Концентрація пероксидів, моль·л ⁻¹	
	1 год витримки	24 год витримки
15	0.050	0.050
30	0.075	0.075
60	0.140	0.150
90	0.205	0.225
120	0.260	0.290
150	0.235	0.255

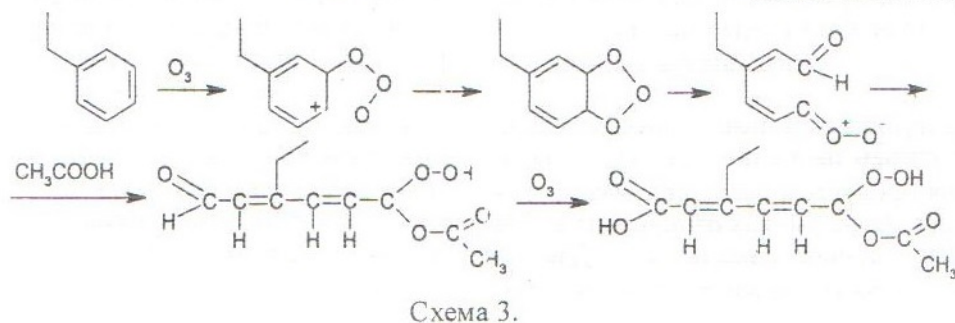
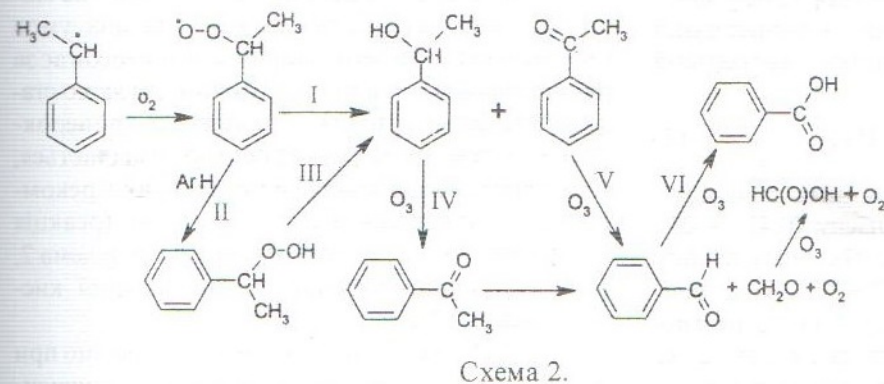
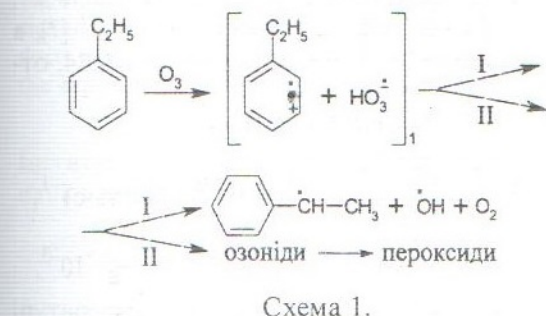
* Пероксиди отримані при 15 °C; $[O_3]_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.01$ л; $\omega = 8.4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

n за озоном при температурі 15°C дорівнює 2 (рис. 3, рівняння (3)).

Наближені розрахунки показують, що в умовах, коли основними кінцевими продуктами є ацетофенон (34 %) та перокси — продукти руйнування ароматичного кільця (60 %) (рис. 4; $\tau = 150$ хв) на утворення 0.34 моль ацетофенону за реакцією



витрачається 0.68 моль озону (молекула озону приєднує 2 електрони). Витрати озону на руйнування бензенного кільця з утворенням пероксидів з виходом 60 % складають 0.6 моль, крім того, 0.45 моль озону може витрачатися на окиснення карбонільної групи до карбоксильної (схема 3). Про це свідчить і накопичення карбонових кислот з самого поча-



тку озонування (рис. 4, крива 7). За сумою витрати озону дорівнюють $0.68+0.6+0.45=1.73$ моль на 1 моль етилбензену, тобто вони наближені до тих, що отримані в результаті експерименту (2 моль). Різниця між розрахунковою і експериментальною витратою озону свідчить про те, що озон може реагувати і по інших напрямках, наприклад, по подвійних зв'язках молекули утвореного гідропероксиду.

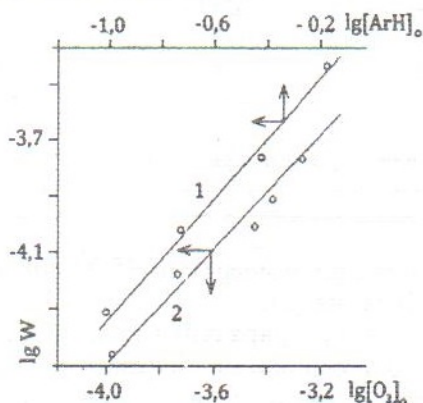


Рис. 5. Залежність швидкості окиснення етилбензену від концентрації етилбензену (1) і озону (2) при $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

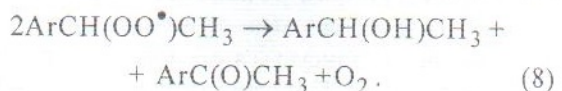
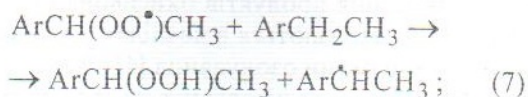
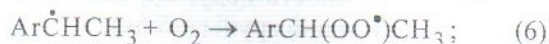
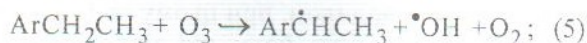
При температурі $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакція озону з етилбенzenом при коливанні “каталітичної качки” зі швидкістю до $8\text{ кол}\cdot\text{с}^{-1}$ відбувається в дифузійній області, при коливанні 9 і більше — в кінетичній області (рис. 1), де швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 5):

$$r_{O_3} = k_{\text{еф}}[O_3]_0[ArCH_3]_0 \quad (4)$$

Знайдені за цих умов константи швидкості ($k_{\text{еф}}$, $\text{л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1}$) для етилбензену (0.41 ± 0.03), метилфенілкарбінолу (0.80 ± 0.07), ацетофенону (0.42 ± 0.003), бензальдегіду (2.30 ± 0.20) та бензойної кислоти (0.001 ± 0.0002) логічно підтверджують утворення продуктів за схемою 2, за якою основними продуктами окиснення етилбензену є ацетофенон та бензойна кислота (метилфенілкарбінол та бензальдегід є проміжними продуктами).

За літературними даними [7] при окисненні етилбензену киснем первинним досить стійким до окиснення продуктом реакції є α -фенілетилгідропероксид. Але в умовах озонування він не ідентифікується з причин, описаних вище. Для визначення можливості накопичення в озонова-

ній системі α -фенілетилгідропероксиду проведені наближені розрахунки швидкостей деяких реакцій, які можуть відбуватися за напрямками I і II (схема 1) [8]:



За умов стаціонарності концентрацій радикалів (метод Боденштейна–Семенова [8]), коли $r_5=r_8$; $[ArCH_2CH_3]=0.4$; $[O_3]=5.2\cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $k_5=0.41$; $k_7\approx 0.1$ [7]; $k_8\approx 2\cdot 10^7\text{ л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1}$ [7], а доля напрямку I за схемою 1 становить 0.34, отримуємо:

$$ArCH(OO\cdot)CH_3 \approx \sqrt{\frac{0.4\cdot 0.34\cdot 5.2\cdot 10^{-4}\cdot 0.4}{2\cdot 10^{-7}}} \approx 10^{-6}\text{ л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1},$$

$$r_5=r_8\approx 2\cdot 10^{-5}, r_7\approx 4\cdot 10^{-8}\text{ л}\cdot(\text{моль}\cdot\text{с})^{-1}, \text{ а } r_7 r_8=10^{-3}.$$

Розрахунки показують, що при температурі $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ пероксидні радикали малоактивні і не можуть утворювати гідропероксид. За цих умов окиснення етилбензену, скоріш за все, перебігає за радикальною неланцюговою схемою, за якою стаціонарна концентрація α -фенілетилгідропероксиду в системі хроматографічно не визначається, а α -фенілетилгідропероксидні радикали рекомбінують з утворенням спирту і кетону (реакція (8)). Спирт далі окиснюється до кетону (схема 2, напрям IV), а ацетофенон — до бензойної кислоти (напрямок VI).

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що при температурі $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ кінцевим продуктом окиснення за бічним ланцюгом є ацетофенон, а метилфенілкарбінол та бензальдегід — проміжними продуктами реакції. α -Фенілетилгідропероксид в умовах досліду не ідентифікується. Визначені константи швидкості реакції з етилбенzenом і продуктами його перетворення. Розглянуто можливу схему окиснення, згідно з якою реакція по етильній групі проходить за радикальним неланцюговим механізмом.

Д.А.Писаненко, А.В.Гайдай, Ю.Е.Климко, В.О.Авилов

2-N-ПОЛИБЕНЗИЛПИРАЗОЛИЙХЛОРИДЫ
КАК СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

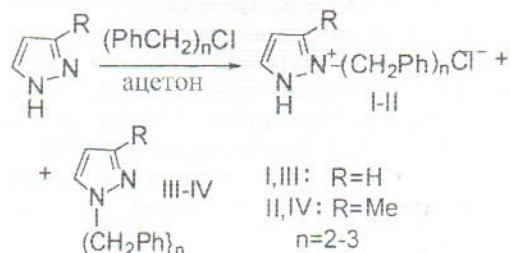
Синтезированы 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлориды и изучено их влияние как в индивидуальном виде, так и в составе, аналогичном препаративной форме ингибитора КИ-1 на коррозию стали Ст.3 в 20 %-й HCl при 60 °C и 20 %-й H₂SO₄ при 80 °C. Проведен расчет оптимизированных геометрий и зарядов на атомах азота для катионов модельных структур — 2-N-бензилпиразолийхлорида и его 3-метилзамещенного гомолога.

ВВЕДЕНИЕ. Из литературы [1] известно, что для усиления защитных свойств адсорбционных органических ингибиторов кислотной коррозии используют явление внутримолекулярного синергизма, создавая в структуре молекулы ингибитора функциональные группы, отличающиеся по величине и знаку заряда от имеющегося адсорбционного центра. В первую очередь это относится к промышленным ингибиторам на основе четвертичных солей азотсодержащих гетероциклов [2]. Введение в их структуру фрагментов, способных к донорно-акцепторному взаимодействию с корродирующим металлом, может усиливать общее антикоррозионное действие. К таким фрагментам относится NH-группа [3] в структуре 2-N-арилпиразолийгалогенидов, способствующая адсорбции ингибитора на поверхности металла. Представляет интерес и сравнение защитного действия препаративных форм ингибиторов, в составе которых присутствуют эти структуры, поскольку в литературе такие исследования практически отсутствуют [4].

Цель настоящей работы — синтез 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлоридов и изучение их антикоррозионных свойств как в виде индивидуальных солей, так и в составе, аналогичном препаративной форме промышленного ингибитора КИ-1.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для опытов использовали промышленную препаративную форму ингибитора КИ-1, которая содержит N-полибензилпиридинийхлорид, уротропин, соляную кислоту и воду в равных количествах [2]. 2-N-полибензил- и 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлориды (I–II) получали кватернизацией соответствующих аминов

промышленным полибензилхлоридом:



Для реакции брали 0.5 моль полибензилхлорида (средняя молекулярная масса M_{cp} равна 182), 0.5 моль пиразола или его 3-метилзамещенного и 200 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали 16 ч при ее кипении, охлаждали и прибавляли 200 мл воды и 100 мл метиленхлорида. Водный слой отделяли, промывали 30 мл метиленхлорида, воду отгоняли в вакууме на роторном испарителе при 40–50 мм рт.ст., получая соли I–II в виде вязких гигроскопичных жидкостей. Остаточное содержание воды определяли кипячением навески солей в толуоле с использованием насадки Дина–Старка. Выходы солей I–II, рассчитанные по исходному полибензилхлориду ($M_{\text{cp}}=182$), составили соответственно 78 и 72 %. Отделенный слой метиленхлорида упаривали на роторном испарителе и получали соединения III–IV в виде масел, выход которых достигал 10 %. Последние при добавлении соляной кислоты полностью превращаются в соли I–II. Структуру соединений I–IV устанавливали с помощью ПМР-спектromетрии. В спектре соли I присутствуют сигналы протона NH-группы при 8.37 м.д., протонов CH₂-группы при 5.6–5.84, протона у C⁴-атома пиразольного цикла при 6.58, двух протонов у C³- и C⁵-атомов этого цикла при 7.85,

протонов бензольного ядра при 7.35, а в спектре соли II соответственно проявляется сигнал трех протонов CH_3 -группы при 2.65 м.д. ПМР-спектр амина III содержит сигналы протонов CH_2 -группы при 5.57, протона у C^4 -атома пиразольного цикла при 6.24, двух протонов у C^3 - и C^5 -атомов этого цикла при 7.29–7.54, протонов бензольного ядра при 7.05, а в спектре амина IV сигнал протонов CH_3 -группы при 3.09 м.д. Спектры ПМР получены на спектрометре JEOL (90 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 , химические сдвиги измеряли в δ -шкале.

Защитные свойства солей I, II и препаративных форм с их участием

Соединение	20 %-я HCl , 60 °С			20 %-я H_2SO_4 , 80 °С		
	K , $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	γ	Z , %	K , $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	γ	Z , %
I	20.7	14.7	93.2	12.6	37.7	97.3
II	3.2	96.8	99.0	5.2	91.3	98.9
ПФ-1	2.5	120.2	99.2	5.3	90.3	98.9
ПФ-2	0.9	502.0	99.8	1.3	371.0	99.7
КИ-1	1.2	252.5	99.6	3.4	99.3	99.0

Препаративные формы ингибиторов ПФ-1 и ПФ-2, содержащие в своем составе соли I и II соответственно, готовили смешением компонентов в соотношении, принятом для препаративной формы ингибитора КИ-1, заменяя N-полибензилпиридинийхлорид на соответствующие соли. Коррозионные испытания проводили массометрическим методом в 20 %-х HCl и H_2SO_4 в течение 1 ч при 60 и 80 °С соответственно, применяя образцы стали Ст.3 с рабочей поверхностью $7.2\cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Для ингибирования брали 5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ препаративных форм и синтезированных солей I–II. Результаты опытов представлены в таблице, из которой видно, что увеличение антикоррозионных свойств в соляной и серной кислотах заметно возрастает как при переходе от соли I к соли II, так и для препаративных форм с их участием от ПФ-1 к ПФ-2. Препаративная форма ПФ-2 с участием соли II почти в 1.5 раза снижает скорость коррозии в соляной кислоте по сравнению с препаративной формой ингибитора КИ-1 и более чем в 2 раза в серной кислоте, что позволяет рассматривать ее как перспек-

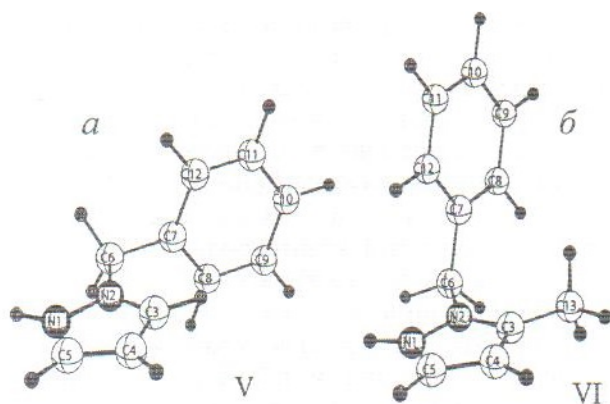
тивный ингибитор кислотной коррозии. Наблюдаемое изменение антикоррозионных свойств при переходе от соли I к соли II можно объяснить известными представлениями о зависимости этих свойств от электронной плотности на адсорбционном центре молекулы ингибитора и от их структурных особенностей [5]. В последнее время для этого применяются квантово-химические методы расчета этих параметров [6].

Для расчетов были взяты модельные структуры, близкие по строению солям I и II: 2-N-бензилпиразолийхлорид (V) и 3-метил-N-бензилпиразолийхлорид (VI). Использовали программный пакет Firefly [7], частично основанный на исходном коде GAMESS(US)[8], по методу B3LYP с базисным набором 6-31G(d) [9, 10]. Из расчетов величин зарядов на атомах N^1 и N^2 катионов структур III и IV следует, что при переходе от V к VI структуре отрицательный заряд на атоме N^1 , равный -0.368 , остается без изменений, а на атоме N^2 уменьшается с -0.203 до -0.246 , вероятно, за счет +I-эффекта метильной группы, что способствует адсорбции гетероциклической системы на поверхности металла. Кроме того, из литературы [6] известно, что скорость коррозии снижается при ингибировании гетероциклами, молекулы которых имеют повышенное значение энергии граничной орбитали ВЗМО — $E_{\text{ВЗМО}}$. Расчеты энергий граничных орбиталей, проведенные нами для катионов структур V и VI, показали, что полученные результаты подтверждают приведенное выше и достаточно коррелируют со значениями скоростей коррозии при ингибировании солями I и II (таблица).

Энергии (E , эВ) граничных орбиталей для катионов структур V, VI представлены ниже:

Структура	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	ΔE
V	-10.2424	-5.4233	4.8192
VI	-10.1091	-5.2410	4.8682

Учитывая влияние пространственного строения молекул ингибитора на скорость коррозии [2], мы провели сравнение рассчитанных оптимизированных геометрий для катионов структур V и VI. Как видно на рисунке, геометрии минимумов для катионов этих структур заметно отличаются: в катионе структуры V двухгранный угол между плоскостью пиразольного кольца и $\text{C}^6\text{—C}^7$ -связью составляет 179.92° , а при вве-



Оптимизированные структуры 2-бензилпиразолия (V) (а) и 2-бензил-3-метил-пиразолия (VI) (б).

дении в пиразольное кольцо метильного заместителя он уменьшается до 106.92° . При этом фенольный фрагмент не пересекает плоскости пиразольного кольца, что должно облегчать адсорбцию на поверхности металла, увеличивая защитные свойства, что и наблюдается для солей I и II (таблица).

ВЫВОДЫ. Установлено, что замена N-полибензилпиридинийхлорида в препаративной форме ингибитора КИ-1 на синтезированный 3-метил-2-N-полибензилпиразолийхлорид позволяет снизить скорость коррозии стали Ст.3 в 20 %-й HCl при 60°C в 1,5, а в 20 %-й H_2SO_4 при 80°C — в 2 раза по сравнению со скоростью коррозии в присутствии промышленной препаративной формы ингибитора КИ-1. Расчет изменения геометрии и зарядов на атомах азота для катионов модельных структур 2-N-бензилпиразолийхлорида и его 3-метилзамещенного гомолога показал, что введение метильной группы может влиять на антикоррозионные свойства.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано 2-N-полібензилпіразолійхлорид та його 3-метилзаміщений гомолог і вивчено їх вплив як в індивідуальному стані, так і в сумі-

ші, що за співвідношенням складових відповідає препаративній формі інгібітора КИ-1, на корозію сталі Ст.3 в 20 %-й HCl при 60°C і 20 %-й H_2SO_4 при 80°C . Проведено розрахунок оптимізованих геометрій і зарядів на атомах нітрогену для катіонів модельних структур 2-N-бензилпіразолийхлориду та його 3-метилзаміщеного гомологу і результати розрахунків використано для пояснення впливу метильної групи на антикорозійні властивості синтезованих сполук.

SUMMARY. 2-N-Polybenzylpyrazolyl chloride and its 3-methylsubstituted homolog are synthesized and it was studied the influence both these salts individually and these salts in composition which liked preparatory form of inhibitor KI-1 on the steel St.3 corrosion in 20 % HCl at 60°C and 20 % H_2SO_4 at 80°C . The geometry was optimized and charges on nitrogen atoms were calculated for cations of model compounds — 2-N-benzylpyrazolyl chloride and its 3-methylsubstituted homolog. The result of calculations was used for explanation how CH_3 -group influences the inhibing power of these salts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Защита металлов. -1977. -13, № 4. -С. 387—399.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. - М.: Металлургия, 1986.
3. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. -2008. -77, № 3. -С. 227—241.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
5. Григорьев В.Г., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов.ун-та, 1978.
6. Wang He, Wang X., Wang Ha et al. // J. Mol. Model. -2007. -№ 13. -P. 147—153.
7. Granovsky A.A. Firefly version 8. [www.http://classic.chem.msk.su/gran/firefly.index.html](http://classic.chem.msk.su/gran/firefly/index.html)
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -14. -P. 1347—1363.
9. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M. et al. // J. Chem. Phys. -1978. -68. -P. 3801—3807.
10. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -105. -P. 7512—7516.

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”

Поступила 12.11.2014

УДК 54-126 : 678.746.2 : 547.236

А.М.Файнлейб, О.Г.Пурикова, К.Галле, Д.Гранде

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ПОЛИЦИАНУРАТ/ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПОЛУ-ВПС

Исследовано химическое взаимодействие между компонентами полицианурат/полистирольных полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), синтезированных методом *in situ*. Методами золь-гель анализа и ИК-спектроскопии подтверждено формирование сетчатого полицианурата и присутствие линейного полистирола в образце полу-ВПС после его экстракции. С помощью твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии выявлено химическое взаимодействие компонентов полу-ВПС с образованием имидоатной группы.

ВВЕДЕНИЕ. Полу-взаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС) представляют собой смесь сетчатого и линейного полимеров, при условии, что один из них синтезирован в присутствии другого [1]. Эти системы обычно характеризуются незавершенным микрофазовым разделением компонентов в силу переплетения цепей разных полимеров, вызванного условиями синтеза [2]. Вынужденная совместимость компонентов полу-ВПС, то есть формирование однофазной структуры, может быть вызвана химической прививкой компонентов полу-ВПС. Ранее такой эффект обнаружен в полицианурат-полиуретановых полу-ВПС и ВПС [3]. Позднее при синтезе полимерных пен типа polyNIPeS [4] со структурой полицианурат/полистирольных ВПС нами зафиксировано формирование однофазной структуры (наличие одной температуры стеклования) и термическое разложение в одну стадию (так обычно ведет себя химически однородный материал) этих систем, что может указывать на формирование привитых ВПС [5].

Цель настоящей работы — исследование химической структуры полу-ВПС, образованных сетчатым полициануратом (ПЦ) и линейным полистиролом (ПС), как модели для обнаружения химической прививки между компонентами. Анализ литературы показал, что ранее этот вопрос не изучался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 1,1'-Бис-(4-цианатофенил)этан (дициановый эфир бисфенола Е, ДЦБЕ, торговая марка AroCy® L-10, Lonza Ltd, Швейцария) представлял собой прозрач-

ную жидкость (переохлажденную) желтоватого цвета и имел такие показатели: $T_{\text{пл}} = 29^\circ\text{C}$; η (при 25°C) = $140 \cdot 10^{-3}$ (Па·с); $M = 264.28$ г/моль; ρ (при 20°C) = 1.196 г/см 3 ; содержание примесей (ацетон, хлориды и пр.) — до 1 %.

Стирол (Ст, 99 %, торговая марка Sigma Aldrich Chemie GmbH; $M = 104$ г/моль; ρ (при 25°C) = 0.906 г/см 3) очищали от гидрохинона промыванием в 5 %-м растворе NaOH с последующей перегонкой под вакуумом от остатков влаги.

Ацетилацетонат кобальта ($\text{Co}(\text{acac})_2$) имел характеристики: $M = 257.15$ г/моль; $T_{\text{пл}} = 167^\circ\text{C}$; нонилфенол (НФ): $M = 220.35$ г/моль; $T_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 295^\circ\text{C}$.

Полу-ВПС на основе сетчатого ПЦ и линейного ПС синтезировали из смеси дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) и стирола (Ст) при соотношении компонентов ДЦБЕ/Ст = 55/45 % мас. в присутствии катализаторов (0.02 phr $\text{Co}(\text{acac})_2$ и 10 phr НФ) при прогреве реакционной смеси от ≈ 25 до 250°C со скоростью нагрева $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [6, 7]. Аналогично синтезировали пленочные образцы индивидуальных полимеров (ПЦ и ПС).

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS в области волновых чисел $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} . Для съемки спектра образцы пленок измельчали в порошок и прессовали таблетки KBr. В соответствии с паспортом прибора Bruker Tensor 27 DTGS относительная погрешность результатов измерений $\epsilon \leq 2\%$.

Твердофазные спектры ^{13}C ЯМР пленочных образцов модельных систем с использова-

нием методов кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (ВМУ) регистрировали при комнатной температуре на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III при ларморовской частоте 100 МГц.

Содержание гель-фракции в образцах полимеров определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета до постоянного веса с последующей сушкой при 50 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно, что при повышенных температурах ДЦБЕ превращается в ПЦ-сетку [8], а Ст полимеризуется [9] с образованием линейного ПС, поэтому в условиях синтеза *in situ* продукт имеет структуру полу-ВПС. Поскольку линейный ПС, синтезированный в аналогичных условиях, что и полу-ВПС, растворяется полностью в ацетоне, экстракцию растворимой части пленочного образца ПЦ/ПС в аппарате Сокслета проводили в ацетоне.

Данные определения содержания гель-фракции (ω , % мас.) для образцов полу-ВПС

Образец	C *	$\omega_{\text{теор}}$	$\omega_{\text{эксп}}$
ПЦ	100	100.0	99.9
ПС	100	0.0	0.0
ПЦ/ПС полу-ВПС	55/45	55.0	72.0

* C — исходное содержание компонентов, % мас.

Из литературы известно, что линейный компонент полу-ВПС полностью вымывается из сетки хорошим растворителем; этот принцип используется при получении пористых мембран либо пористых монокристаллических колонок [10–12]. Полная экстракция ПС-компонента из образца полу-ВПС указывала бы на отсутствие его химической прививки к ПЦ-сетке. Тем не менее содержание растворимой части в образце ПЦ/ПС полу-ВПС составило 28 % мас. (экспериментальное значение гель-фракции образца — 72 % (таблица)).

Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что проведение экстракции не привело к полному вымыванию ПС, о чем свидетельствует присутствие двух полос при $\nu \sim 756$ и 696 см^{-1} (рис. 1) средней и сильной интенсивности соответственно, относящихся к деформационным колеба-

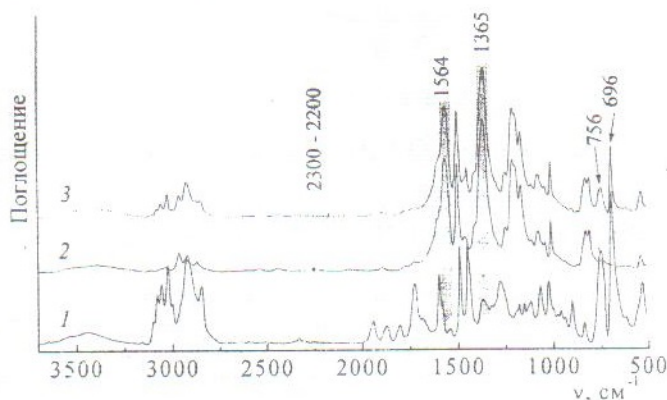
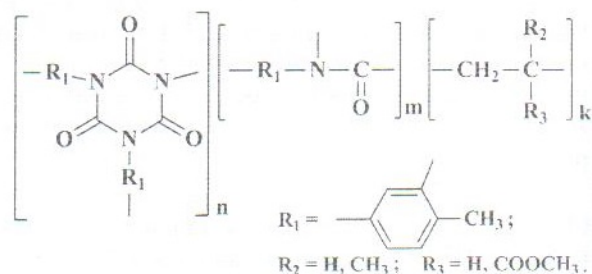


Рис. 1. ИК-спектры образцов индивидуальных линейного ПС (1), сетчатого ПС (2) и полу-ВПС состава ПЦ/ПС = 55/45 % мас. (3).

ям связей С–Н монозамещенного бензола (фенильные фрагменты ПС). Процесс формирования полицианурата основан на химической реакции циклотримеризации цианатных групп, при нагревании ДЦБЕ в присутствии катализатора $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ группа раскрывается и три такие группы образуют шестичленный циануратный цикл. Следует отметить, что для образцов ПЦ и ПЦ/ПС (рис. 1, спектры 2 и 3) в области $\nu \sim 2300\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют пики колебаний связей $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, что говорит о полном расходовании указанных групп. И хотя все цианатные группы прореагировали, вполне возможно, что для системы ПЦ/ПС не все они участвовали в формировании полициануратных циклов.

Ранее в литературе были исследованы реакции в системе органический изоцианат — виниловый мономер и структура образующихся полимеров. При применении диизоцианата синтезирован полимер, который содержал в своей структуре изоциануратные фрагменты и сополимерные звенья изоцианата и винилового мономера [3, 13]:

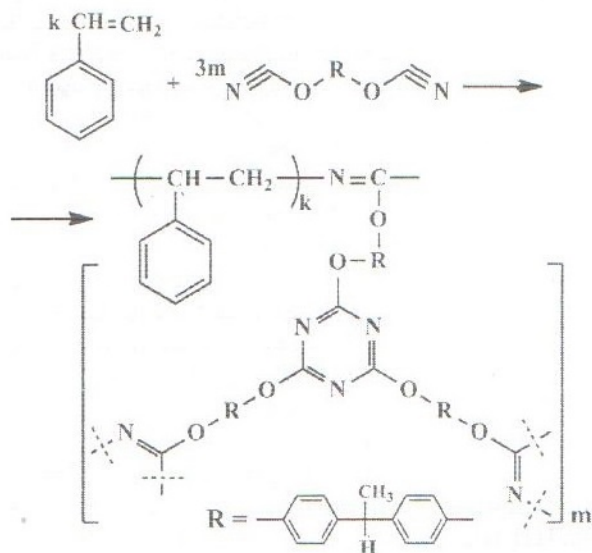


Поскольку органические дицианаты и диизоцианаты ($\text{N}=\text{C}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-$

$N=C=O$) являются изомерами, сделано предположение, что молекула бифункционального ДЦБЕ может одним концом участвовать в образовании циануратного цикла, а второй функциональной группой встраиваться в полистирольную цепь аналогично молекуле диизоцианата. В результате образовавшийся линейный полистирол прививается химически к формирующейся ПЦ-сетке.

Известно [14], что полоса $\nu \sim 1365 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре может относиться ко всем связям $O-C=N$ независимо от их положения в структуре сетки (сопряженные $-C=N-$ связи триазинового кольца либо несопряженные $-C=N-$ связи линейных фрагментов). В то же время полоса $\nu \sim 1564 \text{ см}^{-1}$ относится только к колебаниям триазинового кольца. Если все цианатные группы ДЦБЕ расходуются только на образование циануратного цикла, то, как в индивидуальном ПЦ, так и в его смесях с другими материалами соотношение площадей двух пиков S_{1365}/S_{1564} в ИК-спектре будет оставаться постоянным. В данной работе проведены расчеты площадей пиков при $\nu \sim 1564$ и 1365 см^{-1} для экстрагированных образцов индивидуального ПЦ и полу-ВПС состава ПЦ/ПС (рис. 1). Так, для образца индивидуальной ПЦ-сетки соотношение интенсивностей пиков S_{1365}/S_{1564} составило 1.87. В образце полу-ВПС состава сетчатый ПЦ/линейный ПС рассчитанное соотношение пиков S_{1365}/S_{1564} равно 2.02 и оно больше, чем для образца индивидуального ПЦ на 8%. Поскольку интенсивность пика при $\nu \sim 1365 \text{ см}^{-1}$ меняться не может, это означает, что уменьшилась интенсивность полосы при $\nu \sim 1564 \text{ см}^{-1}$, характерной исключительно для циануратного цикла. Ее уменьшение свидетельствует о снижении количества цианатных групп, которые участвуют в реакции полициклотримеризации, то есть часть этих групп расходуется на побочные реакции. Ниже представлена схема воз-

можной прививки линейного ПС к ПЦ-сетке:



Изложенные выше результаты, свидетельствующие о формировании гибридной сетки, подтверждены исследованиями методом твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Для выделения характеристических сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах и исключения сигналов, отвечающих за анизотропные дипольные взаимодействия (обозначены

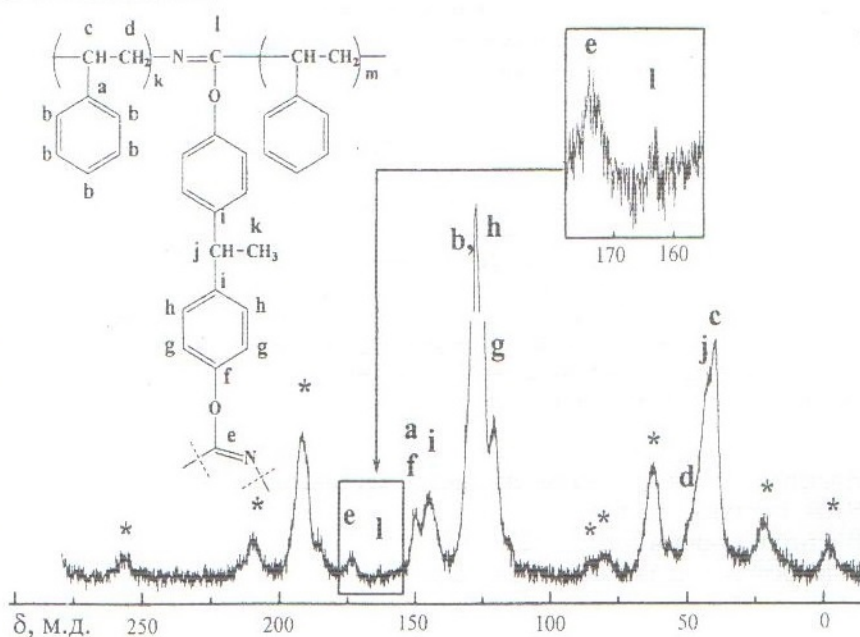


Рис. 2. Твердофазный спектр ^{13}C ЯМР образца, экстрагированного ПЦ/ПС полу-ВПС при частоте ВМУ 6.5 кГц.

на спектрах значком *), сняты спектры при двух частотах ВМУ (5.0 и 6.5 кГц) для всех исследуемых образцов. Также проведено соотнесение полюсов спектров индивидуальных компонентов (сетчатого ПЦ и линейного ПС) и спектра образца ПЦ/ПС полу-ВПС после экстракции.

Анализ ^{13}C ЯМР-спектров показал, что часть пиков экстрагированного образца полу-ВПС состава ПЦ/ПС = 55/45 % мас. соответствует резонансным сигналам атомов углерода фрагментов стирола (a, b, c, d), часть — фрагментам бисфенола Е (f, g, h, i, j, k), также зафиксированы сигналы атомов углерода (e) триазинового кольца (рис. 2). Кроме ожидаемых химических сдвигов, в ^{13}C ЯМР-спектре образца полу-ВПС присутствует сигнал l при 163 м.д.

Теоретически рассчитанный при помощи программы MestReNova ^{13}C ЯМР спектр образца ПЦ/ПС (рис. 2) показал, что сигнал l относится к атому углерода имидоатной ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$) группы гибридного полимера. Сигнал при 163 м.д. обладает слабой интенсивностью, что характерно для атомов углерода, связанных с гетероатомами [15].

Таким образом, полученные данные показывают, что при формировании ПЦ-сетки в присутствии винильного мономера стирола имеет место побочный процесс — химическое взаимодействие между компонентами реакционной смеси с образованием гибридного полимера.

РЕЗЮМЕ. Досліджено хімічну взаємодію між компонентами поліціанурат/полістирольних напівзаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС), синтезованих методом *in situ*. Методами золь-гель аналізу та ІЧ-спектроскопії підтверджено формування сітчастого поліціанурату та присутність лінійного полістиролу в зразку напів-ВПС після його екстракції. За допомогою твердофазної ^{13}C ЯМР-спектроскопії виявлено хімічну взаємодію компонентів напів-ВПС з утворенням імідоатної групи.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Институт химии и материалов,
Университет Париж-Восток, Тье, Франция

SUMMARY. Chemical interaction between components of polycyanurate/polystyrene semi-interpenetration polymer networks (semi-IPNs) formed *in situ* was investigated. The generation of netted polycyanurate and attendance of linear polystyrene in extracted semi-IPNs sample was confirmed by zol-gel analysis and FTIR spectroscopy. Chemical interaction of semi-IPNs components with imidoate group formation was shown up with solid state ^{13}C NMR spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. -М.: Мир, 1984.
2. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USCh TU, 2001.
3. Fainleib A. Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties. -New York: Nova Science Publ., 2010.
4. Файнлейб А., Пурикова О., Григорьева О. и др. // Полимер. журн. -2012. -34, № 4. -С. 315—328.
5. Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Пурикова О.Г. и др. // Там же. -2012. -34, № 5. -С. 423—431.
6. Файнлейб А.М., Пурикова О.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. -2012. -№ 5. -С. 76—80.
7. Пурикова О.Г., Файнлейб А.М., Григорьева О.П. и др. // Тези доп. XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. -Київ, 7—10 жовтня 2013. -С. 93—95.
8. Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. -Glasgow: Chaman & Hall, 1994.
9. Энциклопедия полимеров. -М.: Изд-во "Советская энциклопедия". -1977. -3. -С. 533, 535.
10. Rohman G., Grande D., Laupretre F. et al. // Macromol. -2005. -38, № 17. -P. 7274—7285.
11. Zeng M., Fang Zh. // J. Membrane Sci. -2004. -245, № 1-2. -P. 95—102.
12. Lav Th.-X., Carbonnier B., Guerrouache M. et al. // Polymer. -2010. -51, № 25. -P. 5890—5894.
13. Омельченко С.И., Матюшова В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1969. -11, № 1. -С. 7.
14. Bershtein V.A., Egorova L.M., Ryzhov V.P. et al. // J. Macromol. Sci. B. -2001. -40, № 1. -P. 105—131.
15. Hornak J.P. The basics of NMR. <http://www.cis.ru.edu/htbooks/nmr/inside.htm>

Поступила 14.10.2014

ОЛІГОМЕРИ З ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20

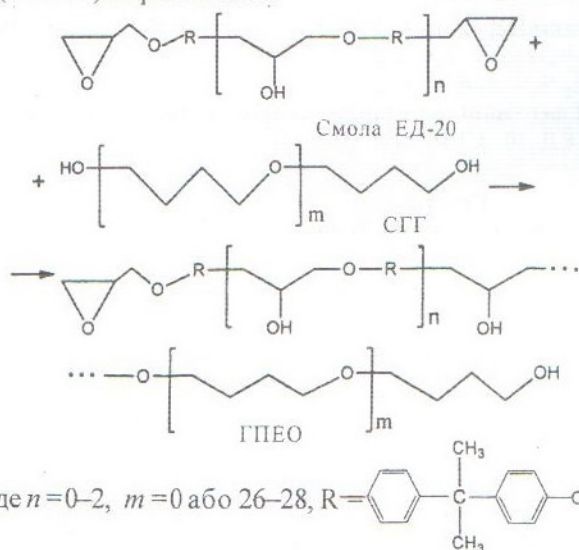
Розроблено методику синтезу та отримано на основі епоксидної смоли ЕД-20 та 1,4-бутандіолу або Poly THF-2000 олігомери, які містять у своїй структурі епоксидну та первинну і вторинні гідроксильні групи. Досліджено вплив природи та кількості каталізатора, температури та часу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та діолом. Розраховано ефективні константи швидкості реакції між епоксидною смолою та діолом і визначено енергію активації таких реакцій. Структуру синтезованих олігомерів підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами. Вивчено можливість використання синтезованих олігомерів як активних додатків при формуванні тривимірних структур на основі епоксидної смоли ЕД-20 та 4,4'-дифенілметандіізоціанату.

ВСТУП. Раніше [1–6] було показано, що модифіковані гідропероксидами [1], ненасиченими одноосновними кислотами [2, 3] й двоосновними кислотами [4] та флуорвмісними сполуками [5, 6] епоксидні смоли дозволяють як розширити області застосування цих сполук, так і покращувати експлуатаційні властивості виробів на їх основі. Синтезовані внаслідок хімічної модифікації епоксидних смол олігомери містять у своїй структурі різні за природою функціональні групи, зокрема, пероксидні, карбоксильні, гідроксильні й епоксидні, ненасичені подвійні зв'язки, а також атоми флуору, і слугують активними додатками полімерних сумішей [7–9]. Водночас варто зауважити, що введення таких олігомерів у полімерні суміші приводить до того, що останні не є інертними додатками, а в процесі формування виробу вступають у хімічну взаємодію з компонентами суміші [7–9].

З іншого боку, слід відмітити, що при суміщенні епоксидних смол з ізоціанатами утворення зшитих продуктів може відбуватися тільки за достатньо високих температур, позаяк епоксидна група смоли реагує з ізоціанатами за температури 473 К і вище [10]. Пониження температури формування виробу за участю епоксидної смоли та ізоціанату можна досягнути внаслідок введення у структуру епоксидної смоли функціональної групи, здатної реагувати з ізоціанатною за більш низьких температур. Такою може бути первинна гідроксильна група, яка вже за кімнатної температури без використання каталізатора реагує з ізоціанатною групою [10].

Нами вивчена можливість одержання на ос-

нові промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 олігомерів, які б у своїй структурі містили одночасно не тільки вторинні гідроксильні групи, але й первинну гідроксильну та епоксидну групу (ГПЕО) за рівнянням:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідна діанова епоксидна смола ЕД-20 характеризувалася молекулярною масою (M_n) 390 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 20.0 %. Як сполуки з гідроксильними групами (СГГ) використовували 1,4-бутандіол (БД) (виробник Merck KGaA, Німеччина) з M_n 90.12 г/моль та олігоетер Poly THF-2000 (виробник BASF Canada Inc, Канада) з M_n 1950 г/моль, гідроксильним числом 54.7 мг КОН/г та кислотним числом не більше 0.05 мг КОН/г. Як каталізатор реакції вивчали: гідроксид калію (КОН), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ),

тетраметиламонійодит (ТМАЙ), тетрабутиламонійбромід (ТБАБ), цетилтриметиламонійбромід (ЦТМАБ) та каталітичну систему, що складалася із четвертинної солі амонію та гідроксиду калію.

Взаємодію смоли ЕД-20 із СГГ вивчали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт. Контроль за протіканням реакції між ЕД-20 і СГГ проводили, визначаючи концентрацію епоксидних груп у реакційному середовищі за методикою [11].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для встановлення умов синтезу ГПЕО вивчали вплив природи та кількості каталізатора й температури на швидкість протікання реакції між смолою ЕД-20 та БД або олігоестером Poly THF-2000.

Наведені на рис. 1–3 дані свідчать, що реакція між смолою ЕД-20 і СГГ описується рівнянням реакції 2-го порядку. Реакція між смолою ЕД-20 та БД за температури 353 К у присут-

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості реакції смоли ЕД-20 із СГГ (ЕД-20 : СГГ = 1:1 (моль))

Каталізатор, його кількість, % мол.	T, К	СГГ	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
БТЕАХ, 30	353	БД	Реакція не протікає
КОН, 30	343	БД	13.4 ± 0.13
КОН, 20	343	БД	5.3 ± 0.09
КОН, 10	343	БД	3.2 ± 0.06
КОН, 5	343	БД	1.4 ± 0.08
БТЕАХ, 5 + КОН (1:2)	343	БД	12.0 ± 0.13
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	11.0 ± 0.10
БТЕАХ, 5 + КОН (1:0.5)	343	БД	8.0 ± 0.22
ТБАБ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	5.0 ± 0.03
ТМАЙ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	2.5 ± 0.08
ЦТМАБ, 5 + КОН (1:1)	343	БД	2.9 ± 0.05
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	БД	4.0 ± 0.08
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	БД	30.0 ± 1.29
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	333	Poly THF-2000	2.52 ± 0.13
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	343	Poly THF-2000	4.42 ± 0.11
БТЕАХ, 5 + КОН (1:1)	353	Poly THF-2000	5.73 ± 0.28

П р и м і т к и. Кількість каталізатора на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. БТЕАХ, ТБАБ, ТМАЙ та ЦТМАБ використовували у вигляді 60 %-го водного розчину, КОН — 40 %-го розчину.

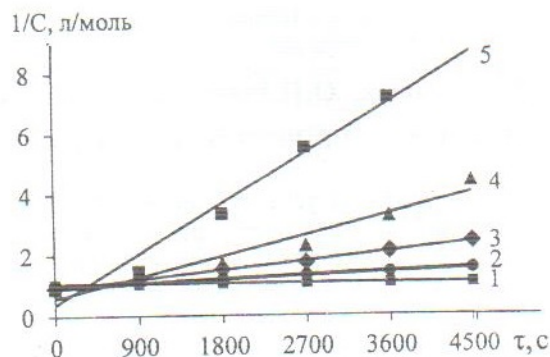
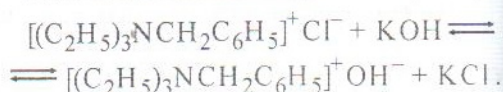


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К у середовищі ізопропілового спирту. Каталізатор БТЕАХ (30 % мол.) (1) та КОН у кількості: 5 (2), 10 (3), 20 (4), і 30 (5) % мол. у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : БД = 1:1 (моль).

ності навіть 30 % мол. БТЕАХ не протікає (рис. 1, табл. 1). У випадку використання як каталізатора КОН реакція між ЕД-20 і БД відбувається, і її швидкість залежить від кількості каталізатора. Поряд з цим, аналізуючи результати, представлені на рис. 2 і табл. 1, знаходимо, що для протікання реакції між смолою ЕД-20 і БД можна успішно застосовувати каталітичну систему, що складалася із четвертинної солі амонію і гідроксиду калію у стехіометричному співвідношенні. Причому вміст КОН у такій суміші значно менший у порівнянні із чистим КОН, а швидкість реакції практично у 4–8 разів більше. З досліджень природи четвертинної солі у каталітичній суміші (рис. 2, табл. 1) випливає, що найефективнішою є суміш, у склад якої входить БТЕАХ, а найменш ефективною — що складається із ЦТМАБ. З табл. 1 також видно, що швидкість реакції між смолою ЕД-20 з олігоестером Poly THF-2000 у порівнянні з БД є значно меншою.

Отримані результати дають підстави вважати, що фактично каталізатором реакції смоли ЕД-20 з СГГ є гідроксид, утворений внаслідок такої реакції:



Цей органічний гідроксид, у порівнянні з неорганічним гідроксидом (КОН), є значно ефективнішим каталізатором реакції епоксидної смоли з гідроксилвмісною сполукою.

Результати із вивчення впливу температури на протікання реакції між смолою ЕД-20 і СГГ, подані на рис. 3 і в табл. 1, були використані для розрахунку ефективних енергій активації. Знайдено, що ефективна енергія активації смоли ЕД-20 з БД становить 87 ± 2 , а у випадку Poly THF-2000 — 40 ± 3 кДж/моль.

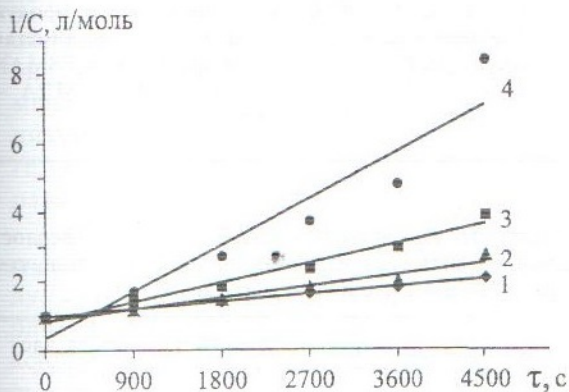


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з БД за 343 К у середовищі ізопропілового спирту та каталітичної суміші: ТМАЙ+КОН (1), ЦТМАБ+КОН (2), ТБАБ+КОН (3) і БТЕАХ+КОН (4) у співвідношенні 1:1 (моль) та кількості четвертинної амонієвої солі 5 % мол. на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : БД = 1:1 (моль).

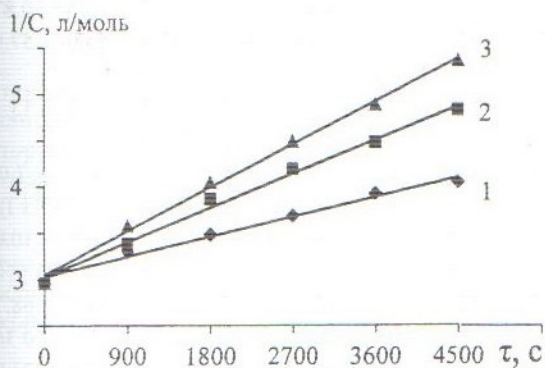


Рис. 3. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції смоли ЕД-20 з Poly THF-2000 за температури: 333 (1), 343 (2) і 353 К (3) у середовищі ізопропілового спирту при використанні каталізатора БТЕАХ і КОН у кількостях по 5 % мол. у розрахунку на 1 г-екв епоксидної групи смоли ЕД-20. ЕД-20 : Poly THF-2000 = 1:1 (моль).

Дослідження із встановлення впливу тривалості реакції на зміну концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі дали можливість встановити, що при 333 К зменшення концентрації епоксидних груп наполовину досягається за 45 хв, при 343 К — за 25, 353 К — за 15 хв.

Синтез олігомерів з гідроксильними групами на основі епоксидної смоли ЕД-20 і СГГ проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотнім холодильником та крапельною лійкою. У випадку як СГГ 1,4-бутандіолу у реактор завантажували 100 г смоли ЕД-20, розчиненої у 250 мл ізопропілового спирту, 5.45 г БТЕАХ у вигляді 60 %-го водного розчину та 1.3 г — 40 %-го розчину КОН. Суміш при перемішуванні нагрівали до 333 К і до неї із крапельної лійки впродовж 30 хв додавали розчин, що складався із 22.0 г БД і 150 мл ізопропілового спирту. Реакційну суміш за вказаної вище температури витримували 10 хв, охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували. Додавали хлороформ, промивали до нейтральної реакції і висушували під вакуумом до постійної маси. Отримали 120 г аморфного продукту (ГПЕО-I) з M_n 460 г/моль (кріоскопія, діоксан), епоксидним числом (е.ч.) 8.6 %, та розчинного в органічних розчинниках.

Олігомер з гідроксильними групами на основі ЕД-20 і Poly THF-2000 (ГПЕО-II) синтезували, виходячи із 20.0 г смоли ЕД-20, 93.0 г Poly THF-2000, 1.1 г БТЕАХ і 0.7 г КОН. Отримано 110.8 г ГПЕО-II з M_n 2280 г/моль (кріоскопія, діоксан) і е.ч. 1.9 %.

Структура ГПЕО підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. В ІЧ-спектрі ГПЕО-I (рис. 4) присутність епоксидних груп доведена валентними коливаннями при 915, гідроксильних груп — при 3392, етерного зв'язку, який утворився внаслідок приєднання молекул БД до смоли ЕД-20, — при 1040 см^{-1} . Про наявність в молекулі ГПЕО-I вільних первинних гідроксильних груп свідчать смуги поглинання при 1080 см^{-1} .

Присутність у молекулі ГПЕО вільних первинної і вторинних гідроксильних груп дає можливість формувати полімерні плівки на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діізоціанату. Утворення полімерних плівок за участю ГПЕО та вищеназваних компонентів вивчали на прикладі ГПЕО-I. Як діізоціанат використовували 4,4'-дифенілметандіізоціанат. Затвердником

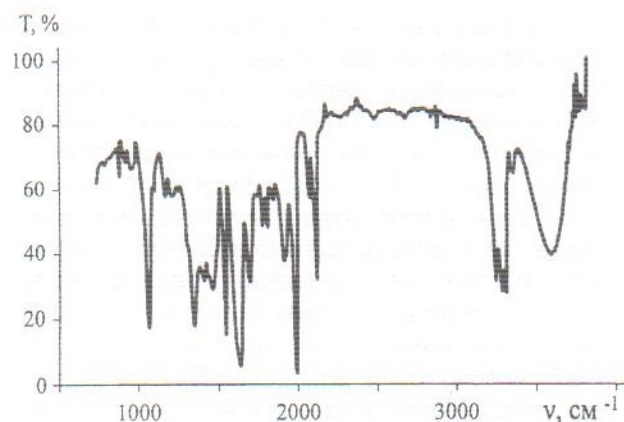


Рис. 4. ІЧ-спектр ГПЕО-І.

був поліетиленполіамін або діангідрид піромелітової кислоти.

Склад епоксидно-олігомерних сумішей поданий в табл. 2. Для порівняння вивчали суміші, які не містили затвердника, але мали різну кількість ГПЕО-І (суміші III і IV). Суміші готували, перемішуючи компоненти і додаючи хлороформ. Утворену масу наливом наносили на стандартні скляні пластинки, витримували добу за кімнатної температури і нагрівали при 383, 403, 423, 443 або 463 К упродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв. Формування плівок контролювали, визначаючи гель-фракцію методом екстракції в апараті Сокслета (хлороформ, 10 год) та твердість на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури. Отримані результати наведені в табл. 3.

Із таблиці знаходимо, що формування тривимірних структур на основі смоли ЕД-20 та діізоціанату за участю ГПЕО можливе тільки у випадку використання затвердника, який здатний зшивати молекули смоли ЕД-20. У випадку відсутності затвердника молекули смоли ЕД-20 за умов експерименту не взаємодіють з діізоціанатом (суміші III і IV). За цих умов можлива взаємодія молекул ГПЕО, що містять у своїй структурі первинну гідроксильну групу, з молекулами діізоціанату, але при цьому утворюються структури лінійного, а не зшитого характеру. Про роль ГПЕО у процесі формування таких структур свідчать результати, отримані для сумішей I і II. У склад суміші I входить ГПЕО. У випадку суміші II ГПЕО відсутній. Як видно з табл. 3, при формуванні плівок на основі суміші I утворюються плівки з високим вмістом гель-фракції та з дос-

Таблиця 2

Склад епоксидно-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту, м.ч.				
	I	II	III	IV	V
ЕД-20	100	100	100	100	100
ГПЕО-І	20	—	30	20	20
ДІЦ	10	20	20	20	20
ПЕПА	15	15	—	—	—
ПМДА	—	—	—	—	20

Примітки. Смола ЕД-20 — промисловий продукт з епоксидним числом 20%; ДІЦ — 4,4'-дифенілметандіізоціанат (SUPRA-SEC® 1306, фірми HUNTSMAN, Голландія); ПЕПА — поліетиленполіамін; ПМДА — діангідрид піромелітової кислоти.

Таблиця 3

Залежність вмісту гель-фракції (G , %) та твердості плівок (T , відн.од.) у зразках від складу суміші, температури та часу структурирування

Суміш	T, K	Показник	Значення показника за час структурирування, хв				
			5	30	45	60	75
I	383	G	73.1	85.1	85.5	87.2	88.6
		T	0.53	0.70	0.72	0.74	0.76
	403	G	79.8	85.4	87.5	89.0	91.3
		T	0.54	0.73	0.76	0.77	0.79
	423	G	82.4	88.7	92.5	97.5	99.4
		T	0.63	0.77	0.82	0.85	0.87
II	423	G	29.8	40.6	47.4	55.0	57.9
		T	Липкі				
III	423	G	7.2	9.5	10.5	11.8	13.3
		T	Липкі				
IV	443	G	—	—	—	—	7.0
		T	Липкі				
	463	G	—	—	—	—	10.0
		T	Липкі				
V	403	G	63.1	63.2	64.1	68.1	68.7
		T	0.27	0.30	0.35	0.36	0.36
	423	G	63.5	64.2	65.7	69.6	73.9
		T	0.29	0.38	0.46	0.60	0.65

татньо високою твердістю, чого не спостерігається у випадку суміші II. Це вказує на участь молекул ГПЕО у формуванні тривимірних структур.

Вище показано, що молекула ГПЕО містить у своїй структурі вільну епоксидну групу та гідроксильні (первинну і вторинні) групи. Епоксидна група за участю затвердника входить у зшити структуру смоли ЕД-20, а вільна гідроксильна група дає можливість молекулам діізоціанату прищеплюватися до тривимірної структури на основі смоли ЕД-20.

Аналізуючи роль природи затвердника на формування зшитих структур, знаходимо (табл. 3), що у випадку застосування поліетилполіаміну плівки характеризуються більш високим вмістом гель-фракції та вищою твердістю плівок у порівнянні з діангідром піромелітової кислоти. Такі результати можна пояснити, виходячи із міркування, що поліетилполіамін, по-перше, є низькотемпературним затвердником, а, по-друге, він також за участю аміних груп може вступати у реакції з діізоціанатом.

ВИСНОВКИ. З використанням промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діолів (1,4-бутандіолу і олігоетеру Poly THF-2000) синтезовані нові олігомерні продукти, молекули яких містять епоксидну групу та первинну і вторинні гідроксильні групи. Синтезовані олігомери можуть слугувати активними компонентами при структуруванні епокси-олігомерних сумішей, що складаються із промислової епоксидної смоли ЕД-20 та діізоціанату. В процесі структурування вищезазначених сумішей синтезовані олігомери виконують роль зв'язуючого між молекулами епоксидної смоли і молекулами діізоціанату.

РЕЗЮМЕ. По реакции взаимодействия 1,4-бутандиола или Poly THF-2000 с диановой эпоксидной смолой ЭД-20 синтезированы олигомеры, в состав которых входят одновременно эпоксидная, первичная гидроксильная и вторичные гидроксильные группы (ГПЭО). Исследовано влияние природы и количества катализатора и температуры на скорость протекания реакций между смолой ЭД-20 и 1,4-бутандиолом или Poly THF-2000. С использованием каталитической системы, состоящей из бензилтриэтиламиний

хлористого и КОН, синтезированы и охарактеризованы ГПЭО, которые предложено использовать в качестве активных добавок при формировании трехмерных структур на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

SUMMARY. The oligomers containing epoxy, primary hydroxy and secondary hydroxy groups (SHG) at the same time have been synthesized via interaction of 1,4-butandiol or Poly THF-2000 with ED-20 dianic epoxy resin. The effect of catalyst nature and quantity, as well as temperature on the rate of the reaction between ED-20 resin and 1,4-butandiol or Poly THF-2000 oligoether has been examined. SHG has been synthesized and characterized using the catalytic system consisting of chlorine benzyltriethylammonium and KOH. It is proposed to use the synthesized compound as an active additive while forming three-dimensional structures based on ED-20 epoxy resin and 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та інші. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 50—54.
2. Jatsyshyn O., Astakhova O., Shyshchak O. et al. // Chem. and Chem. Techn. -2013. -7, № 1. -P. 73—77.
3. Братичак М.М., Яцишин О.І. // Доп. НАН України. -2012. -№ 10. -С. 119—124.
4. Bashka B., Bruzdziak P., Astakhova O. et al. // Chem. and Chem. Techn. -2013. -7, № 4. -P. 413—421.
5. Братичак М.М., Шуст О.В., Червінський Т.І., Ягупольський Ю.Л. // Доп. НАН України. -2010. -№ 9. -С. 103—107.
6. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. -С. 116—120.
7. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та інші. // Там же. -2006. -72, № 7. -С. 58—63.
8. Bratychak M., Chervinskyy T., Shust O., Shyshchak O. // Chem. and Chem. Techn. -2010. -4, № 2. -P. 125—130.
9. Bratychak M., Bashka B., Bruzdziak P. et al. // Ibid. -2013. -7, № 1. -P. 41—46.
10. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.
11. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. -М.: Химия, 1971.

Національний університет "Львівська політехніка"
Гданський університет технологій, Польща

Надійшла 29.09.2014

В.І.Штомпель, С.В.Рябов, С.І.Сінельников, О.А.Опанасенко

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ЗШИТИХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

Методами рентгенографії у малих та широких кутах досліджено надмолекулярну структуру похідних β -ЦД і полімерів на їх основі. Аналіз експериментальних даних показав, що полімери, до складу яких входять похідні β -ЦД різної хімічної будови, мають значні відмінності у мікрогетерогенній структурі. Вивчено сорбційні властивості отриманих полімерів. Найбільша величина адсорбції метилоранжу характерна для полімеру на основі малеїнату β -ЦД.

ВСТУП. Загальновідомо, що надмолекулярна структура полімерів суттєво впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Одним із найточніших поширених методів дослідження структури полімерних матеріалів є рентгеноструктурний аналіз, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній ґратці. Залежно від хімічної будови структура полімерів може змінюватися від кристалічної до аморфної, від гомогенної до гетерогенної, що, в свою чергу, визначає властивості матеріалів. У літературі [1] охарактеризовано фізико-хімічні властивості β -ЦД-вмісних зшитих полімерів, однак дослідження їх структури не проводились.

Мета даної роботи — вивчення надмолекулярної структури полімерів на основі β -ЦД-похідних та її впливу на сорбційні властивості досліджуваних речовин. Встановлення залежності властивостей полімеру від його структури є перспективним для створення нових полімерних матеріалів із визначеними характеристиками, наприклад, ефективних сорбентів для очищення навколишнього середовища від забруднювачів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для виконання експериментальної роботи брали такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД), молекулярна маса (ММ) 1135, виробництво фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); малеїновий ангідрид (МА), ММ 98; метакриловий ангідрид (МетА), ММ 154; метилоранж (МО), ММ 327; етилендиметакрилат (ЕДМА), ММ 198; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), ММ 185.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт, ацетон кваліфікації ч.д.а., диметилформамід кваліфікації ч.д.а., висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм. За допомогою УФ-спектрів визначали концентрацію МО в розчині. ІЧ-спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400—4000 cm^{-1} .

В основі синтезу β -ЦД-похідних, використаних у даній роботі, лежить методика, описана в літературі [2], зі змінами, наведеними в роботі [3]. Методику синтезу зшитих кополімерів β -ЦД, які різняться між собою мольним співвідношенням та якісним складом компонентів, та їх ІЧ-спектри наведено в статті [1].

У даній роботі застосовували наступні похідні: β -ЦД(МА)₅ та β -ЦД(Мет)₅ (β -ЦД, ацильований МА та МетА у мольному співвідношенні 1:5 відповідно).

Структуру отриманих кополімерів вивчали методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Ширококутові рентгенівські дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на "проходження" первинного пучка випромінювання через зразок. Малокутові рентгенівські дослідження проводили за допомогою камери КРМ-1 зі щільною колімацією первинного пучка випромінювання, зробленою по методу Краткі. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка зразком полімеру та на його розсіювальний об'єм. Усі рентгеноструктурні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром при температурі $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Сорбційні властивості полімерів у водному

середовищі вивчали за наступною методикою. Спочатку готували вихідний розчин МО з концентрацією 0.012 %; у конічних колбах 5 мл вихідного розчину МО розводили 15 мл води, потім додавали по 20 мг різних сорбентів (кополімерів β -ЦД) у кожну колбу. Після перемішування протягом доби розчини центрифугували і визначали концентрацію барвника методом УФ-спектроскопії.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних β -ЦД, β -ЦД(МА)₅ і β -ЦД(МетА)₅ (рис. 1) встановлено, що на відміну

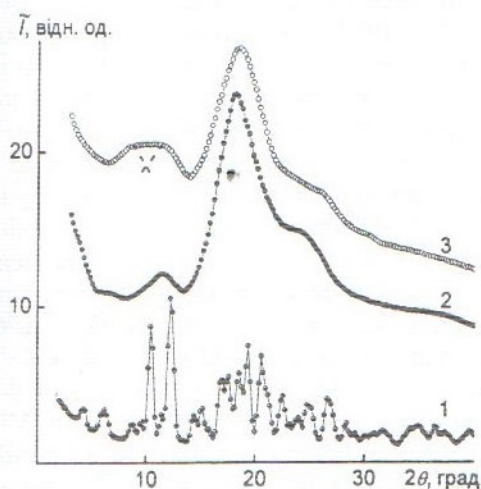


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків β -ЦД (1), β -ЦД(МА)₅ (2) і β -ЦД(Мет)₅ (3).

від β -ЦД, який є високоткристалічним макроциклічним олігосахаридом із рівнем кристалічності близько 85 % ([4]), зразки β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового або метакрилового ангідридів (β -ЦД(МА)₅ чи β -ЦД(Мет)₅) мають переважно аморфну структуру.

Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі β -ЦД значної кількості дифракційних максимумів дискретного типу на фоні уявного малоінтенсивного аморфного гало з вершиною при $2\theta \sim 20^\circ$ вказує на його високий рівень кристалічності. Оцінка ефективного розміру (L) кристалітів проведена за методом Шеррера [5]:

$$L = 0.9\lambda(\beta\cos\theta_m)^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ нм}$);

β — кутова напівширина синглетного дифракційного максимуму з кутовим положенням $2\theta_m$ (для визначення використовували два найінтенсивніші дифракційні максимуми при $2\theta_m = 10.4^\circ$ і 12.3°), дає значення близько 14 нм.

На відміну від β -ЦД ширококутова рентгенівська дифрактограма β -ЦД(МА)₅ містить два дифракційні максимуми дифузного типу (аморфні гало) різної інтенсивності при $2\theta_m = 18.2^\circ$ і 24.3° , а також дифракційний максимум незначної інтенсивності, вершина якого знаходиться в області кутів розсіювання 2θ , де розташовані найінтенсивніші дифракційні максимуми на дифрактограмі β -ЦД (криві 1, 2). Враховуючи кутове положення ($2\theta_m \approx 11.4^\circ$) та кутову напівширину цього дифракційного максимуму, його ідентифікували як мультиплетний, що характеризує існування кристалічної структури β -ЦД в об'ємі β -ЦД(МА)₅, а структуру β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду — як аморфно-кристалічну. Проведена за методом авторів роботи [4] оцінка відносного рівня кристалічності виявила, що він не перевищує 12 %.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм зразків β -ЦД(МА)₅ і β -ЦД(Мет)₅ з'ясовано, що структура β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул метакрилового ангідриду (β -ЦД(Мет)₅) також є аморфно-кристалічною і подібною до структури β -ЦД(МА)₅. На це вказує прояв на дифрактограмі β -ЦД(Мет)₅ двох інтенсивних аморфних гало при $2\theta_m = 18.5^\circ$ і 26.0° , співвідношення інтенсивності яких аналогічне аморфним гало на дифрактограмі β -ЦД(МА)₅ (криві 2, 3). Разом з тим, на відміну від мультиплетного дифракційного максимуму при $2\theta_m = 11.4^\circ$ на дифрактограмі β -ЦД(МА)₅ (крива 2), рентгенівська дифрактограма β -ЦД(Мет)₅ містить два дифракційні максимуми дискретного типу (розкритий мультиплетний максимум) при $2\theta_m = 8.6^\circ$ і 11.4° , які характеризують кристалічну структуру β -ЦД-складової (крива 3). Оцінка рівня кристалічності показала, що він становить близько 15 %, а величини ефективного розміру кристалітів (із використанням кутової напівширини даних двох дифракційних максимумів) — що $L \approx 2.9$ і 3 нм відповідно.

Зовсім інша структура притаманна полімерам сітчастої будови, отриманим радикальною полімеризацією суміші β -ЦД(МА)₅ або β -ЦД

(Мет)₅, ЕДМА і ДЕАЕМ, взятих у мольному співвідношенні 1:5:5 відповідно. Так, аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм цих полімерів (рис. 2) виявив, що на відміну від подібної аморфно-кристалічної структури β -ЦД(МА)₅ і β -ЦД(Мет)₅ у вихідному стані структура полімерів, у складі яких вони присутні, суттєво різна.

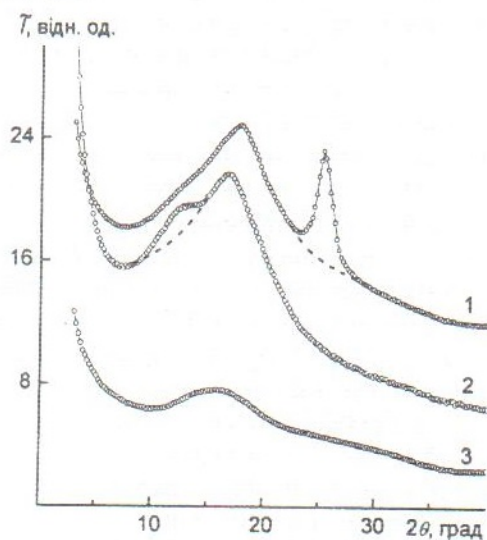


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми полімерів сітчастої будови П-1 (1), П-2 (2) і П-3 (3).

Зокрема, прояв на дифрактограмі полімеру на основі β -ЦД(МА)₅ одного дифракційного максимуму дискретного типу ($2\theta_m = 25.2^\circ$) на фоні аморфного гало ($2\theta_m \approx 17.7^\circ$) характеризує структуру цього полімеру як аморфно-кристалічну (крива 1). Відносний рівень кристалічності і ефективного розміру кристалітів цього полімеру (П-1) було оцінено за методиками, описаними в роботах [4, 5], і встановлено, що $X_{кр} \approx 22\%$, а $L \approx 5.2$ нм.

На рентгенівській дифрактограмі полімеру П-2, до складу якого входять макроцикли β -ЦД із прищепленими фрагментами метакрилового ангідриду, проявляються два дифракційні максимуми дифузного типу різної інтенсивності при $2\theta_m$ 12.8° і 16.6° (крива 2), які вказують на аморфну структуру цього полімеру. Відомо, що прояв на рентгенівській дифрактограмі двох і більше дифракційних максимумів дифузного типу притаманний полімерам розгалуженої будови [6], саме тому наявність двох аморфних гало на дифрактограмі полімеру на основі β -ЦД(Мет)₅ характе-

ризує наявність бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок. Виходячи з кутового положення аморфних гало на дифрактограмі полімеру П-2, середня відстань d між шарами міжвузлових молекулярних ланок і їх бокових відгалужень, згідно із рівнянням Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

становить 0.69 і 0.53 нм.

Виявлені структурні відмінності полімерних сіток на основі β -ЦД(МА)₅ та β -ЦД(Мет)₅ і метакрилатних компонентів (ЕДМА і ДЕАЕМ), зумовлені тим, що макроцикли β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду β -ЦД(МА)₅ виступають у ролі наповнювача полімеру, тоді як прищеплені фрагменти молекул метакрилового ангідриду до циклодекстринових макроциклів β -ЦД(Мет)₅ здатні полімеризуватися за радикальним механізмом. Тому формування кристалітів у об'ємі полімеру на основі β -ЦД(МА)₅ є наслідком кристалізації макроциклів β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду (П-1), при цьому відмінність кристалічної структури полімерних сіток від структури β -ЦД(МА)₅ у вихідному стані обумовлена кристалізацією макроциклів β -ЦД в обмеженому просторі полімерної сітки. У свою чергу, полімеризація за радикальним механізмом фрагментів метакрилового ангідриду, прищеплених до макроциклів β -ЦД, одночасно з полімеризацією метакрилатних компонентів (ЕДМА і ДЕАЕМ) полімеру унеможливує кристалізацію макроциклів β -ЦД і вони виступають у ролі бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки.

Доказом кристалізації макроциклів β -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду у складі полімеру П-1 та знаходження у бічних відгалуженнях від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки П-2 є ширококутова рентгенівська дифрактограма полімерних сіток на основі ЕДМА і ДЕАЕМ (П-3), на якій, крім інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при $2\theta_m$ 15.8° , присутній також малоінтенсивний дифузний максимум при $2\theta_m \sim 30^\circ$ (рис. 2, крива 3). Цей максимум є на всіх рентгенівських дифрактограмах метакрилатних оліго- і полімерних сіток [7].

Крім аморфної та аморфно-кристалічної структури полімерів, вивчали також їхню мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні). Так, з аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків полімерних систем, представлених, в одному випадку, у вигляді залежності I від 2θ (рис. 3), а в іншому — залежності $s^3 I$ від s^3 згідно з роботою [8], де I — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а s — значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1} \cdot 2\sin\theta$), впливає, що всі досліджувані полімери характеризуються чіткою мікрогетерогенною структурою. Інакше кажучи, в об'ємі полімерів існують мікрообласті гетерогенності, контраст електронної густини $\Delta\rho$ між якими має значну величину, при цьому $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє значення електронної густини у двофазовій системі.

Відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності малокутового розсіювання досліджуваних полімерів указує на стохастичний характер розміщення однотипних за густиною мікрообластей гетерогенності у просторі (об'ємі) полімеру. Мікрообластями гетерогенності в об'ємі полімеру, до складу якого входить β -ЦД(МА)₅, є кристаліти й аморфні мікрообласті, а в полімері на основі β -ЦД(Мет)₅ — аморфні мікрообласті, утворені макроциклами β -ЦД, що знаходяться у бічному відгалуженні карболанцюгових міжвузлових молекулярних ланок і метакрилатної сітки, а в полімері на основі лише ЕДМА і ДЕАЕМ — мікрообласті, утворені полімерними сітками кожного з метакрилатних фрагментів, або мікропори і полімерні мікрообласті. Значна інтенсивність розсіювання в області кутів 2θ , близьких до первинного пучка випромінювання, полімером на основі лише ЕДМА і ДЕАЕМ (рис. 3, крива 3), вказує на існування в його об'ємі значних за розміром мікрообластей.

Для оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі досліджуваних полімерів, визначили за методом авторів роботи [8] такий параметр, як діапазон гетерогенності l_p . Цей структурний пара-

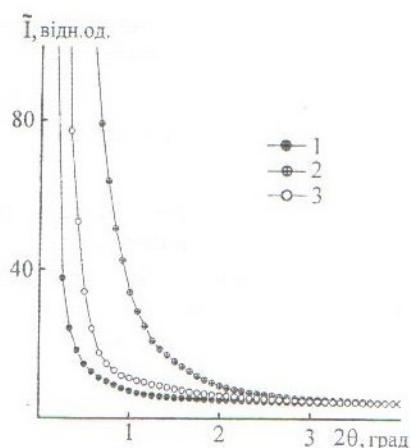


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками полімерів П-1 (1), П-2 (2) і П-3 (3).

метр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де φ_1 , φ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Встановлено, що полімер на основі β -ЦД(МА)₅ (П-1) має найбільше значення l_p , тоді як полімер на основі β -ЦД(Мет)₅ — найменшу серед досліджуваних полімерних сіток величину цього структурного параметра (таблиця). Це обумовлено тим, що макроцикли β -ЦД(МА)₅ виступають у ролі активного наповнювача полімеру, а макроцикли β -ЦД(Мет)₅ — бічних відгалужень міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок.

Ще однією характеристикою мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів є рівень гетерогенності їх структури. Для кількісної характеристики відносного рівня гетерогенності структури полімерів провели розрахунки такого структурного параметра, як інваріант Порода [9], ве-

Параметри мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів

Зразок полімеру	Мономерні залишки у складі похідних β -ЦД		Мономери у складі кополімерів, моль		l_p , нм	Q , відн. од.
	(МА) ₅	(Мет) ₅	ДЕАЕМ	ЕДМА		
П-1	1	—	5	5	19	2.0
П-2	—	1	5	5	8	5.2
П-3	—	—	5	5	15	2.7

личина якого незалежна (інваріантна) від форми мікрообластей гетерогенності:

$$Q' = \int_0^{\infty} qT(q) dq,$$

де $q = 2\pi s$. Цей структурний параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в її об'ємі:

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при цьому $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$, де ρ_1, ρ_2 — електронна густина мікрофаз ($\langle \rangle, \infty$ — знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно). Встановлено, що полімер на основі β -ЦД(Мет)₅, крім найменшого ефективного розміру мікрообластей гетерогенності (l_p), має найвищий серед досліджуваних полімерів рівень гетерогенності структури, тоді як для полімеру на основі β -ЦД(МА)₅ значення Q' найменше (таблиця).

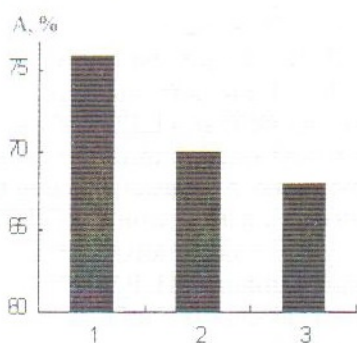


Рис. 4. Сорбція МО зшитими полімерами П-1 (1); П-2 (2); П-3 (3).

Залежність сорбції метилоранжу від складу полімеру наведено на рис. 4. Як видно з діаграми, найкращу сорбційну здатність мають полімери П-1 і П-2: в їхній присутності концентрація МО протягом доби знижувалася більше ніж утричі. Це пояснюється тим, що до їх складу входять похідні β -ЦД, здатні утворювати комплекси включення з органічними сполуками.

Порівнюючи сорбційну здатність зразків, можна відзначити, що полімер П-1, до складу якого входить β -ЦД(МА)₅, має більшу величину адсорбції. Це можна пояснити наявністю у структурі малеїнатів полярних карбоксильних груп,

які здатні утворювати іонні комплекси з третинним азотом МО. На сорбцію МО, крім хімічної будови полімерів, впливає також їхня мікрогетерогенна структура.

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що на відміну від вихідних β -ЦД(МА)₅ і β -ЦД(Мет)₅ з частково кристалічною структурою із проявом незначної кількості кристалічної фази β -ЦД, полімери сітчастої будови на основі цих сполук мають аморфно-кристалічну і аморфну структуру відповідно. Це обумовлено тим, що β -ЦД(МА)₅ виступає як наповнювач полімеру, а β -ЦД(Мет)₅ бере участь у радикальній полімеризації, при цьому макроцикли β -ЦД виконують роль бічних відгалужень (підвісок) від міжвузлових карболанцюгових ланок полімеру. Тому вони мають різну мікрогетерогенну структуру: полімер на основі β -ЦД(МА)₅ має найбільший розмір мікрообластей гетерогенності і найменшу величину рівня гетерогенності структури, тоді як у полімеру на основі β -ЦД(Мет)₅ найменший ефективний розмір мікрообластей і найвищий рівень гетерогенності структури. Відмінності у хімічній будові похідних β -ЦД визначають різну мікрогетерогенну структуру полімерів, що, в свою чергу, впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Сітчасті полімери, які містять у своєму складі β -ЦД, мають вищу сорбційну здатність щодо метилоранжу порівняно з полімером на основі лише метакрилатних компонентів — ЕДМА і ДЕАЕМ. Це обумовлено здатністю β -ЦД утворювати комплекси включення з органічними сполуками.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенографії у малих та широких кутах досліджено надмолекулярну структуру похідних β -ЦД і полімерів на їх основі. Аналіз експериментальних даних показав, що полімери, до складу яких входять похідні β -ЦД різної хімічної будови, мають значні відмінності у мікрогетерогенній структурі. Вивчено сорбційні властивості отриманих полімерів. Найбільша величина адсорбції метилоранжу характерна для полімеру на основі малеїнату β -ЦД.

SUMMARY. The supramolecular structure of β -CD derivatives and polymers on their base was investigated by X-ray diffraction at small and large angles. Analysis of experimental data showed that the polymers, which include β -CD derivatives with different chemical structure have significant differences in their microhetero-

rogeneous structure. The sorption properties of the obtained polymers were studied. The largest value of methyl orange adsorption is typical for polymer which based on β -CD maleate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І. // Укр. хим. журн. -2014. -80, № 5-6. -С. 6—12.
2. Бабич І.В., Рябов С.В., Сінельніков С.І. та ін. // Там же. -2012. -78, № 9-10. -С. 64—68.
3. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. -2013. -36, № 1. -С. 130—135.
4. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta cryst. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
6. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю., Сухорукова С.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -2001. -43, № 1. -С. 129—134.
7. Рябов С.В., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. и др. // Там же. Сер. А. -2001. -43, № 2. -С. 204—210.
8. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. -1971. -247, № 1-2. -S. 835—843.
9. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полимеров. -Киев: Наук. думка, 2008.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 20.06.2014