
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНОВИЧ

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

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

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

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 12.09.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 92 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 83
август
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

- ДАВИДЕНКО М.О., ДАВИДЕНКО І.І., МОКРИНСЬКА О.В., СТУДЗИНСЬКИЙ С.Л., САВЧЕНКО І.О., ВРЕТИК Л.О., ПАВЛОВ В.О., КУНИЦЬКА Л.Р., КУРАНДА М.М., ЧУПРИНА М.Г. Фотопровідні полімерні композити 67
- ЗАСУХА С.В., НОВАК О.В., ГУЗИР О.І., КУЛИК І.Б., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Синтез і властивості хіральних діалкіламінотрифторосульфуранив з (S)-2-(алкоксидифторометил)піролідинів 79
- ОРЕЛ Л.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.І., КОБРИНА Л.В., ШТОМПЕЛЬ В.І., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Синтез та властивості β-циклодекстринмісного псевдоротахсану 88
- КАПІТАНОВ І.В., СЕРДЮК Г.О., ШУМЕЙКО О.С., ПРОКОП'ЄВА Т.М., ПОПОВ А.Ф. Кислотно-основні властивості функціоналізованих ПАР у мицелярних системах 94

Фізична хімія

- ПОТОЦЬКА В.В., ГІЧАН О.І., СКРИПТУН І.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Дифузійний імпеданс при електродного шару обмеженої товщини 103
- ЯПОНЦЕВА Ю.С., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Вплив аліфатичних спиртів на електровідновлення олова(II) з цитратних комплексів 111
- БРЕЙ В.В., МИЛІН А.М. Дегідрування спиртів на мідному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹⁷OH) 117
- СИЧ Н.В., ТРОФИМЕНКО С.І., ВІКАРЧУК В.М., ЦИБА М.М., КУПЧИК Л.А., КОВТУН М.Ф. Характеризація поруватої структури та сорбційні властивості вугілля, отриманого хімічним активуванням лігноцелюлозної сировини 123

Содержание

Органическая химия

- ДАВИДЕНКО Н.А., ДАВИДЕНКО И.И., МОКРИНСКАЯ Е.В., СТУДЗИНСКИЙ С.Л., САВЧЕНКО И.А., ВРЕТИК Л.А., ПАВЛОВ В.А., КУНИЦКАЯ Л.Р., КУРАНДА Н.Н., ЧУПРИНА Н.Г. Фотопроводящие полимерные композиты 67
- ЗАСУХА С.В., НОВАК О.В., ГУЗИРЬ А.И., КУЛИК И.Б., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Синтез и свойства хиральных диалкиламинотрифторсульфуранов из (S)-2-(алкоксидифторметил)пириролидинов 79
- ОРЕЛ Л.А., КОБРИНА Л.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., ШТОМПЕЛЬ В.И., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Синтез и свойства β-циклодекстринодержащего псевдоротахсана 88
- КАПИТАНОВ И.В., СЕРДЮК А.А., ШУМЕЙКО А.Е., ПРОКОПЬЕВА Т.М., ПОПОВ А.Ф. Кислотно-основные свойства функционализированных ПАВ в мицеллярных системах 94

Физическая химия

ПОТОЦКАЯ В.В., ГИЧАН О.И., СКРИПТУН И.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Диффузионный импеданс при- электродного слоя конечной толщины	103
ЯПОНЦЕВА Ю.С., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Влияние алифатических спиртов на электро- восстановление олова(II) из цитратных комплексов	111
БРЕЙ В.В., МЫЛИН А.М. Дегидрирование спиртов на медном катализаторе: корреляция меж- ду энергией активации реакции и химическим сдвигом δ ($R^{17}OH$)	117
СЫЧ Н.В., ТРОФИМЕНКО С.И., ВИКАРЧУК В.М., ЦЫБА Н.Н., КУПЧИК Л.А., КОВТУН М.Ф. Характеризация пористой структуры и сорбционные свойства угля, полученного химиче- ским активированием лигноцеллюлозного сырья	123

Contents

Organic Chemistry

DAVIDENKO N.A., DAVIDENKO I.I., MOKRINSKAYA E.V., STUDZINSKY S.L., SAVCHENKO I.A., VRETIC L.A., PAVLOV V.A., KUNITSKAYA L.R., KURANDA N.N., CHUPRINA N.G. Photoconducting polymeric composites	67
ZASUKHA S.V., NOVAK O.V., GUZYR O.I., KULIK I.B., SHERMOLOVICH Yu.G. Synthesis and properties of chiral dialkylamino sulfur trifluorides from (<i>S</i>)-2-(alkoxydifluoromethyl)pyrrolidines OREL L.A., KOBRINA L.V., SINELNIKOV S.I., SHTOMPEL V.I., BOYKO V.V., RIABOV S.V. Synthesis and properties of β -cyclodextrin-containing pseudorotaxane	79
KAPITANOV I.V., SERDYUK A.A., SHUMEIKO A.E., PROKOP'EVA T.M., POPOV A.F. Acid-base properties of functionalized surfactants in micellar systems	88
	94

Physical Chemistry

POTOTSKAYA V.V., GICHAN O.I., SKRYPTUN I.N., OMELCHUK A.O. Diffusion impedance of finite thickness near electrode layer	103
YAPONTSEVA Yu.S., KUBLANOVSKY V.S. The influence of aliphatic alcohols on the electro- reduction of tin(II) from citrate complex	111
BREI V.V., MYLIN A.M. Dehydrogenation of alcohols over copper catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and the chemical shift δ ($R^{17}OH$)	117
SYCH N.V., TROFYMENKO S.I., VIKARCHUK V.M., TSYBA M.M., KUPCHYK L.A., KOVTUN M.F. Porous structure characterization and sorption properties of active carbon produced by chemi- cal activation of lignocellulosic raw materials	123

УДК 544.528.2:519.72:621.382

Н.А.Давиденко, И.И.Давиденко, Е.В.Мокринская*, С.Л.Студзинский,
И.А.Савченко, Л.А.Вретик, В.А.Павлов, Л.Р.Куницкая, Н.Н.Куранда, Н.Г.Чуприна

ФОТОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Рассмотрены пути создания, функциональные свойства и примеры фотопроводящих полимерных композитов для применения в голографии, фотовольтаике, электролюминесценции, электрооптике. Основные результаты получены с использованием оригинальных олигомеров (карбазолилсодержащих), азокполимеров и металлокомплексов на их основе, органических красителей разнообразного строения.

Ключевые слова: полимерные композиты, фотопроводящие полимеры и соолигомеры, голографические среды, фотовольтаика, электролюминесценция, электрооптический эффект.

ВВЕДЕНИЕ. Полимерные материалы используются во всех сферах жизнедеятельности человека. С развитием информационных технологий эти материалы и композиты на их основе стали практически основными в качестве материальных носителей (сред) для записи, хранения и отображения информации. Это обеспечивается такими свойствами, как пластичность, электро- и фотопроводимость, чувствительность к постоянным и переменным электрическим и магнитным полям, включая свет, а также возможностью изменения характеристик сред внешними физическими воздействиями. Свойства и характеристики массивных образцов сред на основе органических материалов в отличие от неорганических задаются в основном свойствами структурных единиц (молекул), а не их пространственным упорядочением. Поэтому разработка и создание информационных сред является продуктом совместной работы широкого круга специалистов в области физики и химии. Практические результаты такого сотрудничества представлены и применяются в устройствах для голографии и ксерографии, в жидкокристаллических и органических излучающих дисплеях, сенсорах, волоконных линиях передачи инфор-

мации, фотоэлектрических преобразователях. В дальнейшем следует ожидать появления на потребительском рынке разработок молекулярной электроники и спинтроники.

В данной работе представлены результаты научного направления “Фотоника полупроводниковых композитов” [1–6], являющегося существенным элементом в комплексе фундаментальных и прикладных задач, цель которых — создание новых сред для информационных технологий.

В информационных технологиях во многих случаях используются фотоактивные среды, в частности, среды на основе тонких фотопроводящих пленочных полимерных композитов (ППК). Ключевой момент эффекта фотопроводимости — образование под действием света (фотогенерация) свободных,двигающихся во внешнем электрическом поле и не взаимодействующих между собой в объеме ППК носителей электрического заряда. Зачастую ППК состоит из полимерного связующего и добавок органической природы. При громадном разнообразии органических соединений, одни из которых могут образовывать тонкие пленки, а другие — поглощать видимый свет, выбор веществ для получения фотопроводящих ППК представ-

ляется отдельной научной задачей, так как далеко не всегда интенсивное поглощение света сопровождается эффективной фотогенерацией. Последнее определяется вероятностью электронных переходов между возбужденными центрами фотогенерации и молекулами, по которым происходит транспорт неравновесных носителей. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал и предложены адекватные модельные представления о фотофизических процессах в органических материалах.

Модель фотопроводящего пленочного полимерного композита

Для практически применяемых ППК характерно отсутствие трансляционной симметрии в распределении молекул и они с точки зрения модели беспорядка и строения являются твердым раствором [7, 8]. В общем случае это истинный раствор трех типов веществ в нейтральном пленкообразующем связующем. Молекулы двух веществ в твердом растворе формируют зоны транспорта электронов и/или дырок, а молекулы третьего вещества представляют собой центры фотогенерации и/или рекомбинации носителей заряда. На рис. 1 представлена диаграмма зон транспорта электронов и дырок и электронных уровней центров фотогенерации [3] в образцах практически применяемых ППК, которые, как правило, содержат твердую подложку из диэлектрического материала, с последовательно нанесенными слоями: электропроводящего контакта 1 с работой выхода E_{F1} , ППК, электропроводящего контакта 2 с работой выхода E_{F2} . Иногда (например, в электрографии и голографии) контакт 2 отсутствует и его роль для создания внешнего электрического поля в ППК толщиной L выполняет электрический заряд ионов, осажденных на поверхность ППК с помощью коронного газового разряда.

Электронные уровни молекул, образующих зону транспорта, не расщеплены и остаются локальными, но волновые функции молекул и их ионов частично перекрываются. Радиусы локализации волновых функций электронов (α_n) на акцепторных молекулах и дырок (α_p) на донорных молекулах могут отличаться. Перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов

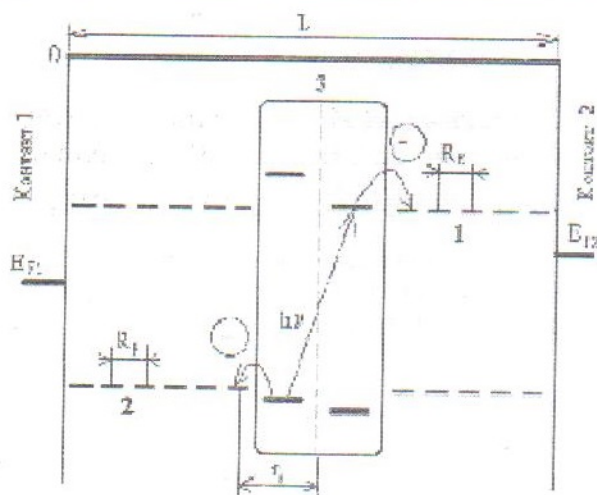


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней в образце с ППК и электрическими контактами.

между локальными уровнями молекул. Для большинства практически применяемых ППК характерна эмпирически установленная [8–15] зависимость подвижности (скорости движения в единичном электрическом поле) электронов (μ_n) и дырок (μ_p) в соответствующих зонах транспорта от напряженности внешнего электрического поля (E) и температуры (T):

$$\begin{aligned} \mu_n &\sim R_n^2 \cdot \exp(-2R_n/\alpha_n) \cdot \\ &\cdot \exp(-(W_{0n} - \beta E^{1/2})(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B); \\ \mu_p &\sim R_p^2 \cdot \exp(-2R_p/\alpha_p) \cdot \\ &\cdot \exp(-(W_{0p} - \beta E^{1/2})(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B), \end{aligned}$$

где W_{0n} и W_{0p} — энергия активации подвижности электронов и дырок при $E = 0$; β — коэффициент, численно совпадающий с постоянной Пула-Френкеля [15, 16]; k_B — постоянная Больцмана; T_0 — температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших T экспериментальные графики зависимостей $\lg(\mu_n)$ и $\lg(\mu_p)$ от T^{-1} , измеренные для разных E .

На рис. 1 центры фотогенерации для общности представлены состоящими из двух частей, чтобы подчеркнуть, что во время возбуждения фотогенерации при поглощении кванта света с энергией $h\nu$ центром фотогенерации происходит либо полный перенос электрона между молекулами, как это имеет место в межмолекулярных комплексах с переносом заряда (КПЗ)

[17], или между донорной и акцепторной частями молекул, например, в соединениях с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ) [18], либо перераспределение электронной плотности и ее сосредоточение в одной из частей возбужденной молекулы красителя [19, 20].

При поглощении кванта света центром фотогенерации электрон и дырка оказываются разделенными и могут покинуть центр фотогенерации, переходя в соответствующую зону транспорта и образуя кулоновски-связанную (геминальную) электронно-дырочную пару (ЭДП) с начальным расстоянием r_0 между зарядами в ней (рис. 1). Квантовый выход (Φ_0) образования ЭДП определяется внутримолекулярной конверсией и интерконверсией молекулы центра фотогенерации, а также соотношением энергий верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок. Носители заряда в ЭДП далее могут либо разойтись на большие расстояния, создавая тем самым свободные неравновесные носители фотопроводимости, либо рекомбинировать в центре фотогенерации. Для большинства практически используемых ППК квантовый выход (η) фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен следующей эмпирически установленной зависимостью:

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p) \cdot \exp(-(W_{0ph} - \beta E^{1/2})(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B),$$

где $W_{0ph} = e^2/\epsilon r_0$ — энергия активации фотогенерации свободных носителей заряда при $E = 0$ (e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, r_0 — начальное расстояние между зарядами в ЭДП), T_0 — температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших T экспериментальные графики зависимостей $\lg(\eta)$ от T^{-1} , измеренные для разных значений E .

Следует отметить, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через образование ЭДП и ее диссоциацию, величину W_{0ph} можно отождествить с энергией кулоновского взаимодействия между элект-

роном и дыркой в ЭДП. Неравновесные носители заряда в объеме ППК, двигаясь в направлении собирающих контактов, могут быть захвачены на локальные энергетические состояния (ловушки). Ловушки создаются: для дырок — молекулами с меньшим значением потенциала ионизации, чем потенциал ионизации молекул из зоны транспорта дырок, для электронов — молекулами с большей энергией сродства к электрону, чем энергия сродства к электрону молекул из зоны транспорта электронов, а также молекулами с большим дипольным моментом или локализованным электрическим зарядом. Кроме того, неравновесные носители заряда, которые образованы в разных центрах фотогенерации или инжектированы из электрических контактов, могут сойтись вблизи центра фотогенерации/рекомбинации, образовав тем самым контактную зарядовую пару, и рекомбинировать друг с другом в этом центре. Описанные закономерности фотогенерации, транспорта и рекомбинации неравновесных носителей заряда используются и реализуются в ППК для информационных сред.

Голографические регистрирующие среды на основе электронодонорных олигомеров

Для практического применения органических фоточувствительных материалов в информационных технологиях представляют интерес реверсивные голографические регистрирующие среды (ГРС), достоинством которых является возможность их использования как для изобразительной голографии, защиты ценных бумаг, так и в голографических методах неразрушающего контроля качества, определения остаточных напряжений. Эти среды обладают фотополупроводниковыми свойствами, ими можно целенаправленно управлять физико-химическими методами. Наибольший опыт создания ППК с дырочным типом проводимости накоплен для информационных сред (электрографических и голографических регистрирующих сред). Эти ППК апробированы в ГРС для фототермопластического (ФТП) способа записи оптической информации [21–23]. ГРС по чувствительности должна быть избирательной к определенному спектральному составу, задаваемому

рабочей длиной волны лазерного излучения. Достоинство селективной ГРС — она больше защищена от внешней засветки, то есть может быть использована в условиях без специальной защиты оптической схемы от солнечного и другого освещения. ГРС для ФПП-способа записи голограмм должны обладать необходимыми реологическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью, а также избирательной чувствительностью к определенному спектральному составу, задаваемому рабочей длиной волны лазерного излучения. В таких ГРС применяются олигомеры или сополимеры с дырочной проводимостью.

Значительное влияние на реологические свойства полимеров и олигомеров оказывает не только строение цепи макромолекулы, но и ее форма, в частности, разветвленность. Как показали исследования, чувствительность и дифракционная эффективность ГРС значительно увеличиваются при переходе от линейных к ра-

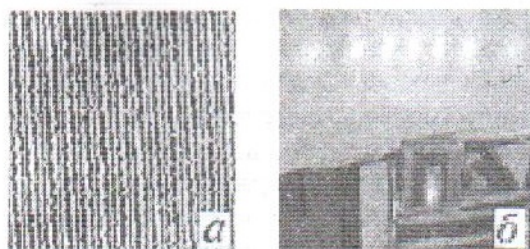
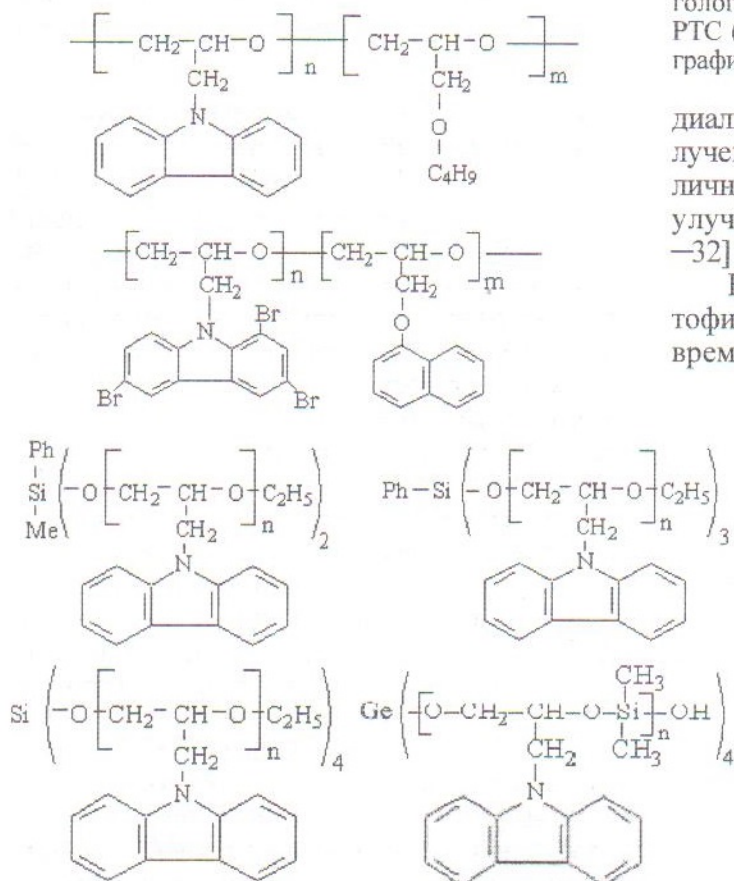


Рис. 2. Фотографии участка поверхности ППК после записи голограммы плоского волнового фронта в ГРС на основе РТС (а) и экрана, на который проецировано это голографическое изображение (б).



Рис. 3. Фотографии участка поверхности ППК после записи голограммы макета автомобиля в ГРС на основе РТС (а) и экрана, на который проецировано это голографическое изображение (б).

диальным олигомерам. В последнее время получены новые сополимеры и олигомеры различного строения, пленки которых обладают улучшенными реологическими свойствами [24–32] (некоторые из них представлены на схеме).

В результате исследований электро- и фотофизических процессов в ППК в настоящее время созданы и практически применяются эффективные ГРС для ФПП-способа записи. О высоких информационных свойствах ГРС может свидетельствовать малая “за шумленность” восстановленных изображений голограмм (рис. 2), что позволило их использовать не только в изобразительной голографии (рис. 3), но и методах голографической интерферометрии (рис. 4).

Среды для поляризационно чувствительных дифракционных решеток и поляризационной голографии

В информационных технологиях, в частности в оптоволоконных линиях

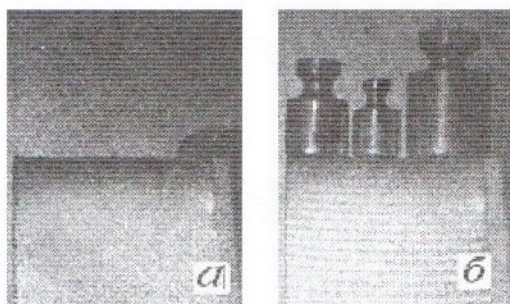
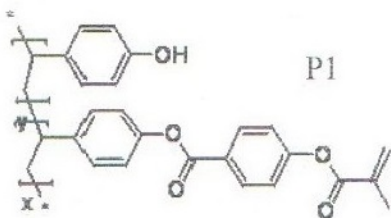
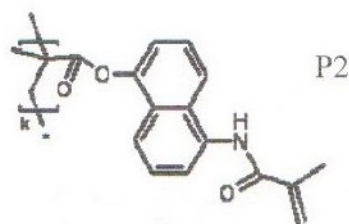


Рис. 4. Изображение Г-образной металлической пластины до нагрузки (а) и после установки на изогнутую поверхность гирь (б).

сбора и передачи данных, необходимо использование оптических элементов для перераспределения световых потоков. Такими элементами могут быть дифракционные решетки, изготовленные в виде тонких полимерных пленок, в которых оптическая неоднородность создана либо методом тиснения, либо физико-химическими методами. Для улучшения информационных характеристик используют поляризационно чувствительные дифракционные решетки. Поляризационно чувствительные материалы могут применяться также в голографических методах записи, хранения и отображения оптической информации, значительно повышая плотность записи. Как для поляризационно чувствительных дифракционных решеток, так и для поляризационной голографии используют тонкие пленки полимерных композитов, которые обладают соответствующими свойствами. Для этих целей получены новые поляризационно чувствительные ППК. Например, в работе [33] описаны свойства нового полимера P1.



Информационные свойства пленок полимера P1 сравнивали с пленками ранее полученного полимера P2. Пленки полимера P2 применялись [34] для создания поляризационно-чувствительных элементов жидкокристаллических дисплеев. Однако недостатком такой оптически активной



среды есть то, что синтез полимера P2 требует предварительного синтеза мономера диметакрилоильного производного 1,4-аминонафтола и его селективной полимеризации, которая плохо воспроизводится, особенно при необходимости наращивания количества полимера. Кроме того, пленки полимера P2 получаются “мутными” и не обладают достаточно хорошими оптическими свойствами. В отличие от P2, полимер P1 синтезирован по упрощенным методикам, а пленки имеют улучшенные оптические характеристики, в частности, меньший уровень светорассеивания (рис. 5). О поляризационной при-

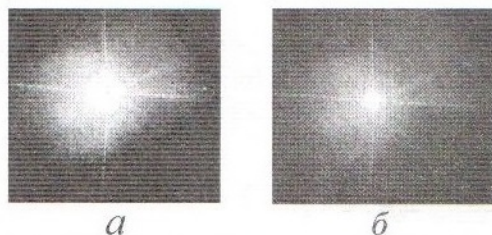


Рис. 5. Фотографии экрана, на который спроецированы восстановленные изображения дифракционной решетки при использовании He-Ne лазера (максимум излучения на λ 633 нм), записанные в образцах с пленками полимеров P2 (а) и P1 (б).

роде регистрируемых дифракционных решеток свидетельствует достаточно заметное изменение интенсивности порядков дифракции при изменении ориентации поляризации лазерного луча. Отношение максимальной интенсивности к минимальной в образцах с пленками полимеров P1 достигает 5.

В работе [35] исследована возможность записи голограмм в пленках поликомплеса 4-метакроилокси-(4'-карбокси-3'-гидрокси)-2-хлоразобензола с кобальтом (схема представлена на с. 72). Показано, что эти пленки могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для поляризационной голографии. Превышение дифракционной эффективности голограмм

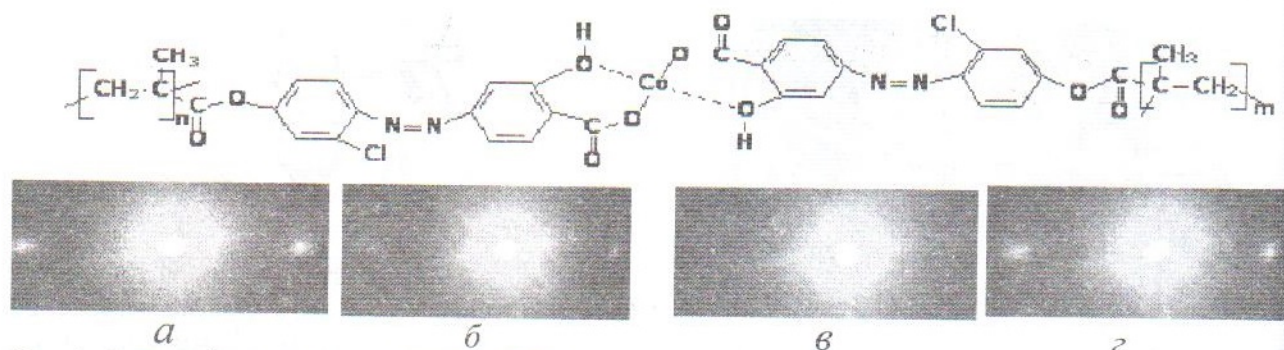
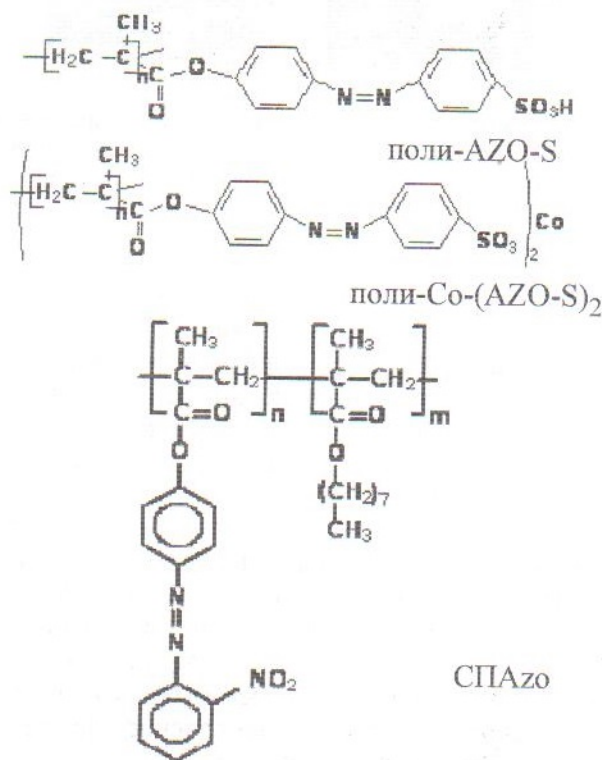


Рис. 6. Фотографии экрана, на который проецировано изображение отражения лучей света после записи голограммы в ГПС с poly-AZO-S (а) и далее через 5 (б) и 60 с (в) включения внешнего электрического напряжения. После выключения интенсивность дифрагирующего света восстанавливается (г).

в случае ортогональной поляризации по сравнению с параллельной поляризацией записывающих световых лучей связывается с особенностями структурной перестройки полимерной матрицы. Предполагается, что информационные характеристики исследуемых регистрирующих сред могут быть управляемыми внешними электрическими или магнитными полями. Такое расширение возможностей поляризационных голограмм было показано в работах [36, 37] (рис. 6) на примере новых сополимеров (схемы некоторых даны ниже).



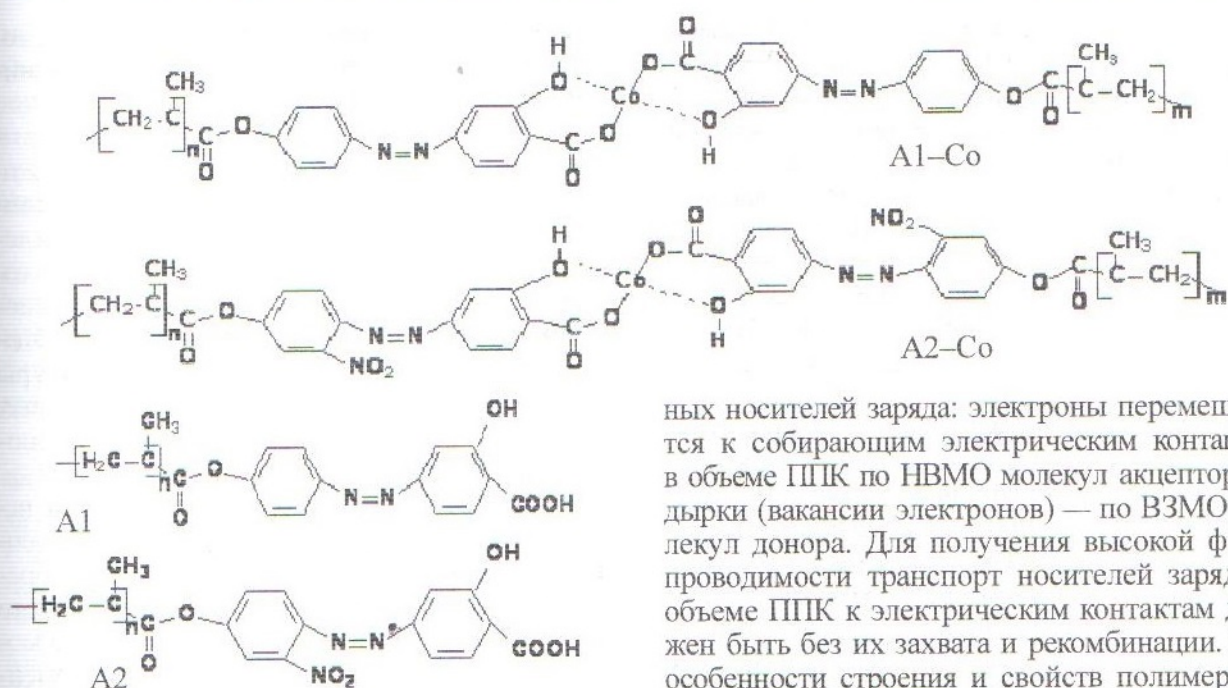
Среды для электрических модуляторов

В информационных технологиях для амплитудной модуляции световых потоков используются электрооптические модуляторы. Принцип их работы основан на изменении угла поляризации света, который проходит через соответствующий оптический элемент, в результате изменения электрического поля, приложенного к активной его части. Активным элементом могут быть пленки полимерных композитов, в которых под действием электрического поля создается оптическая анизотропия. Образцы сред на основе пленочных полимерных композитов для электрооптических модуляторов получены на основе новых азополимеров и их поликомплексов с металлами [38–46]. В частности, получены и исследованы соединения, схемы которых представлены на с. 73.

Установлено, что наличие ионов металла может приводить к изменению знака электрооптического эффекта. Во внешнем электрическом поле в электрооптической ячейке интенсивность проходящего через нее линейно поляризованного света может как уменьшаться, так и увеличиваться.

Среды для фотовольтаических преобразователей

К информационным средам относятся детекторы светового излучения, а именно фотоэлектрические преобразователи, которые используются не только для выявления и детектирования излучения, но и как фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии. Создание фо-



товольтайческих преобразователей с высокой эффективностью преобразования и низкой себестоимостью — актуальная задача. К таким устройствам относятся органические фотоэлектрические преобразователи. Получены и исследованы среды с фотопроводящими и фотовольтаическими свойствами на основе ППК с органическими красителями [47–61].

В общем случае фотопроводимость ППК обеспечивается присутствием в них молекул трех типов: доноров, акцепторов и центров фотогенерации носителей заряда (рис. 1). Если молекулы донора характеризуются потенциалом ионизации I_{gd} , а молекулы акцептора — энергией сродства к электрону A_{ea} , то молекулы центров фотогенерации подбирают так, чтобы выполнялись условия $I_{gc} < I_{gd}$, $A_{ec} < A_{ea}$, где I_{gc} и A_{ec} — соответственно потенциал ионизации и энергия сродства к электрону молекулы центра фотогенерации. Выполнение этих условий обеспечивает образование ЭДП после поглощения кванта света. При этом появляется неспаренный электрон на нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) молекулы акцептора и вакансия электрона на ВЗМО молекулы донора. При наличии внешнего электрического поля диссоциация ЭДП приводит к появлению свобод-

ных носителей заряда: электроны перемещаются к собирающим электрическим контактам в объеме ППК по НВМО молекул акцептора, а дырки (вакансии электронов) — по ВЗМО молекул донора. Для получения высокой фотопроводимости транспорт носителей заряда в объеме ППК к электрическим контактам должен быть без их захвата и рекомбинации. Эти особенности строения и свойств полимерных материалов частично реализованы в ППК с дырочным типом проводимости, содержащих в качестве доноров электронов производные карбазола или фульваленов с электронным типом проводимости [49], и в которых в качестве центров поглощения света и фотогенерации носителей заряда используются агрегаты органических красителей [50].

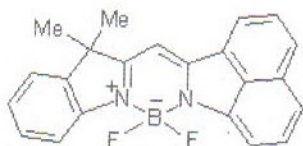
Электролюминесцирующие среды

Разработка новых органических электролюминесцирующих материалов на основе ППК весьма актуальна, поскольку позволяет создавать энергоэкономичные, легкие, гибкие, многофункциональные дисплеи большой площади и малой толщины для устройств оптоэлектроники. Для получения эффекта электролюминесценции в таких материалах необходимо одновременное выполнение нескольких обязательных условий: эффективная инжекция носителей заряда во внешнем электрическом поле из электрических контактов в органическую полимерную пленку; транспорт носителей заряда через объем этой пленки к центрам, в которых инжектированные заряды встречаются и рекомбинируют; рекомбинация зарядов должна происходить с излучением квантов света. Выполненные в этом направлении работы позволили предложить ППК, обла-

дающие электролюминесцентными свойствами в видимом и ближнем ИК-диапазоне [62–68].

В результате возбуждения центров фотогенерации (рис. 1) могут образовываться синглетные и триплетные ЭДП. В результате их аннигиляции, которой соответствует геминальная рекомбинация противоположно заряженных носителей, могут образовываться возбужденные соответственно синглетные и триплетные состояния молекул центров фотогенерации. Конечной стадией релаксации ЭДП в этом случае является переход молекул центров фотогенерации/рекомбинации из возбужденного в основное состояние. Если возбужденное состояние этих молекул синглетное, то процесс релаксации будет быстрым и может происходить с излучением света. Следовательно, в ППК рекомбинационную люминесценцию можно рассматривать как один из каналов релаксации ЭДП. Однако выделить рекомбинационную люминесценцию на фоне фотолюминесценции центров поглощения света в ППК представляется не так тривиально, как это можно сделать в неорганических кристаллических и аморфных полупроводниках, в которых фотолюминесценция определяется в основном межзонными электронными переходами при рекомбинации носителей заряда.

В работах [62–67] в качестве сенситизаторов фотопроводимости и центров рекомбинационной люминесценции исследованы катионные, анионные, катион-анионный и нейтральный полиметиновые красители в ППК на основе карбазолильных полимеров и соолигомеров. Обнаружен эффект усиления интенсивности рекомбинационной люминесценции при влиянии на нее высокоспиновых центров, например триплетных экситонов. В работе [68] представлены результаты исследований электролюминесцентных свойств пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола с добавками красителя K1:



Установлено, что увеличение концентрации K1 приводит к появлению в этих пленках эффекта электролюминесценции, который обус-

ловлен выполнением трех необходимых условий: наличие эффективной термополевой инжекции носителей заряда из обоих контактов; транспорт носителей заряда обоих знаков в объеме полимерной пленки; большое время жизни контактной ЭДП, соизмеримое с временем спиновой конверсии для образования синглетного состояния этой пары и возбужденного состояния красителя, релаксация которого происходит с излучением света люминесценции. Удачное сочетание свойств и химической структуры красителя указывает на возможность новых подходов при поиске и создании электролюминесцирующих материалов.

ВЫВОДЫ. Представленные результаты исследований фоточувствительных ППК, конечно, не в полной мере отражают все разнообразие их свойств и возможностей практического применения в информационных средах, но могут быть полезными для понимания современных тенденций. Дальнейший прогресс определяется возможностью перехода к структурам, в которых микро- и наноразмеры структурных единиц, отвечающих за поглощение света и/или его преобразование в неравновесные носители информации (электроны, магнитные центры), имеют размеры атомов. Однако при этом всегда будет востребован опыт исследования и фундаментальные представления о фотофизических и фотохимических процессах в неупорядоченных органических полупроводниках, поскольку в любом случае приходится оперировать такими явлениями и положениями, как свет, туннелирование, принципы термодинамики и квантовой теории.

Очевидным является то, что при создании новых устройств с массовым производством не могут не приниматься во внимание уже имеющиеся развитые технологии и ресурсы. Последнее прослеживается на примере электролюминесцентных дисплеев в сравнении с фотоэлектрическими преобразователями солнечной энергии на основе органических полупроводниковых композитов. Фотофизические процессы и используемые материалы в них подобны, но последние пока не имеют такого широкого коммерческого предложения как первые, хотя достигнутые значения к.п.д. вполне удо-

влетворительны. По-видимому, сдерживающим фактором являются хорошо развитые технологии микроэлектроники для создания элементов устройств микроразмеров (пикселей) и затруднения в создании больших площадей тонкопленочных структур с высокой степенью чистоты пленочных композитов. Это еще раз подтверждает необходимость тесного сотрудничества химиков, физиков и технологов, которое позволило создать материалы и описать фотофизические процессы в рассмотренных примерах информационных сред.

ФОТОПРОВІДНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ

М.О.Давиденко, І.І.Давиденко, О.В.Мокринська*, С.Л.Студзинський, І.О.Савченко, Л.О.Вретик, В.О.Павлов, Л.Р.Куницька, М.М.Куранда, М.Г.Чуприна

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ, 01601, Україна

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Розглянуто шляхи створення, функціональні властивості і приклади фотопровідних полімерних композитів для застосування в голографії, фотовольтаїці, електролюмінесценції, електрооптиці.

К л ю ч о в і с л о в а: полімерні композити, фотопровідні полімери і соолігомери, голографічні середовища, фотовольтаїка, електролюмінесценція, електрооптичний ефект.

PHOTOCONDUCTING POLYMERIC COMPOSITES

N.A.Davidenko, I.I.Davidenko, E.V.Mokrinskaya*, S.L.Studzinsky, I.A.Savchenko, L.A.Vretic, V.A.Pavlov, L.R.Kunitskaya, N.N.Kuranda, N.G.Chuprina

Kiev Taras Shevchenko National University,
64/13 Volodymyrska Str., Kiev, 01601, Ukraine

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Methods of development, functional properties and examples of the photoconducting polymeric composites for holography, photovoltaic, electroluminescence, electro-optics are considered.

K e y w o r d s: polymeric composites, photoconducting polymers and cooligomers, holographic media, photovoltaic, electroluminescence, electro-optical effect.

REFERENCES

1. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Comko V.M. *Physics of Amorphous Molecular Semiconductors*. (Kyiv: Lybid, 1994). [in Russian].
2. Davidenko I.I., Al-Qadimi. *Magneto-optical contact copying and its application*. (Kyiv: Sofia A, 2002). [in Russian].
3. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinsky N.G. *Photonics of molecular semiconductor composites based on organic dyes*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2005). [in Russian].
4. Davidenko I.I. *Information mediums*. (Kyiv: CPI "Kiev University", 2010). [in Russian].
5. Davidenko N.A., Davidenko I.I. *Polymer composites for information technology*. (Kyiv: CPI "Kiev University", 2016). [in Russian].
6. <http://photonics.kiev.ua>
7. Mott N., Davis E. *Electronic processes in non-crystalline substances*. (Moscow: World, 1974). [in Russian].
8. Borsenberger P., Weiss D. *Photoreceptors for xerography*. (New York–Basel–Hong Kong: Marcel Dekker, 1998).
9. Borsenberger P., Contois L., Hoesterey D. Hole photogeneration in binary solid solutions of triphenylamine and bisphenol-A-polycarbonate. *J. Chem. Phys.* 1978. **68** (2): 637.
10. Balzani V. (Ed.). *Electron Transfer in Chemistry* (in 5 vol.). (Weinheim–New York–Chichester–Brisbane–Singapore–Toronto: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001).
11. Baranovski S. (Ed.). *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*. (Marburg: John Wiley & Sons Ltd, 2006).
12. Bassler H., Schonhorn G., Abkowitz M., Pai D. Hopping transport in phototypical organic glasses. *Phys. Rev. B*. 1982. **26** (6): 3105.
13. Bassler H. Charge transport in disordered Organic photoconductors a Monte Carlo simulation study. *Phys. Stat. Solidi, B*. 1993. **175** (1): 15.
14. Blythe A., Bloor D. *Electrical properties of polymers* (second edition). (Cambridge–New York–Melbourne–Madrid–Cape Town–Singapore–San Paolo: Cambridge University Press, 2005).
15. Gill D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. *J. Appl. Phys.* 1972. **43** (12): 5033.
16. Oreshkin P.G. *Physics of semiconductors and dielectrics*. (Moscow: Higher School, 1977). [in Russian].
17. Vannikov A.V., Grishina A.D. *Photochemistry of polymeric donor-acceptor complexes*. (Moscow: Nauka, 1984). [in Russian].

18. Freimanis Ya.F. *Organic compounds with intramolecular charge transfer*. (Riga: Zinatne, 1985). [in Russian].
19. Ishchenko A.A. *Construction and spectral-luminescent properties of polymethine dyes*. (Kiev: Naukova Dumka, 1994). [in Russian].
20. *Modern problems of quantum chemistry. Structure and properties of molecules*, ed. M.G.Veselov. (Leningrad: Nauka, 1986). [in Russian].
21. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Zabolotny M.A., Zabolotnaya T.G., Lynets L.P., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chupryna N. G. Photosensitivity of holographic recording mediums on the basis of films polymer compositions with CdS nanoparticles. *High-Energy Chemistry*. 2006. **40** (6): 410.
22. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Getmanchuk Yu.P., Derevyanko N.A., Kostenko L.I., Kulinich A.V., Kurdyukov V.V., Mokrinskaya E.V., Gumenyuk L. N., Pavlov V.A., Chupryna N.G., Kuranda N.N., Khutoryny S.V. Croconic dye as a sensitizer of photo-thermoplastic holographic media for the near-IR spectral region. *Opt. Journ.* 2008. **75** (3): 54.
23. Davidenko N.A., Dekhtyarenko S.V., Getmanchuk Yu.P., Ishchenko A.A., Kozinetz A.V., Kostenko L.I., Mokrinskaya E.V., Studzinskii S.L., Skryshevskii V.A., Skulskii N.A., Tretyak O.V., Chupryna N.G. Photo-semiconducting properties of holographic media based on ferrocenyl-containing cooligomers of glycidyl carbazole with these oligomers sensitized organic dye. *Semiconductors*. 2009. **43**. (11): 1473.
24. Getmanchuk Yu.P., Davidenko N.A., Kunitskaya L.R. Information media based on electron donor oligomers. *Polymer Science. Ser. B*. 2013. **55** (1–2): 88.
25. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulinich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chupryna N. Reversible holographic recording media based on polymeric composites and their use in energy-saving technologies. *Appl. Opt.* 2012. **51**: C48.
26. Getmanchuk Yu.P., Davidenko N.A., Kunitskaya L.R., Mokrinskaya E.V., Studzinskii S.L., Chupryna N.G. Peculiarities of Holographic Media Based on Electron Donor Oligomers of Linear and Radial Structures. *High Energy Chemistry*. 2013. **47** (4): 182.
27. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Chupryna N.G. Holographic medium based on a halogen-containing co-oligomer. *High-Energy Chemistry*. 2015. **49** (2): 123.
28. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chupryna N.G. Information media based on electron donor oligomers with different structures. *Appl. Opt.* 2014. **53**: B242.
29. Getmanchuk Yu.P., Davidenko N.A., Davydenko I.I., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Chupryna N.G. Effect of the structure and content of carbazolyli-containing co-oligomers on the diffraction efficiency of holographic recording media. *Teoret. and Experiment. chemistry*. 2015. **51** (1): 60.
30. Getmanchuk Yu.P., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Kunitskaya L.R., Kozel G.I., Pavlov V.A., Chupryna N.G. Effect of oligomer structure on the diffraction efficiency of holographic recording media. *Teoret. and Experiment. chemistry*. 2015. **51** (2): 96.
31. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Studzinsky S.L., Pavlov V.A., Mokrinskaya E.V., Chupryna N.G., Kravchenko V.V. Some features of information properties of holographic recording media based on a photoconducting carbazolyli-containing oligomer doped with an organic electron acceptor. *Applied Optics*. 2016. **55** (12): B31-B35.
32. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Kravchenko V.V., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Solntsev V.S., Studzinsky S.L., Chupryna N.G. Holographic recording media based on naphthyl-containing cooligomers. *J. Appl. Spectroscopy*. 2016. **83** (4): 647.
33. Vretik L.O., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Syromyatnikov V.G., Studzinsky S.L., Zagnij V.V. Medium for polarization-sensitive diffraction gratings. *Applied Optics*. 2014. **53**: B192.
34. Vretik L., Yaroshchuk O., Zagniy V., Kyrychenko V., Syromyatnikov V. In book "Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications", Editor: Agnieszka Iwan, Transworld Research Network, T.C. 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023 Kerala, India. 2011:153.
35. Davidenko N.A., Savchenko I.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Shumelyuk A.N., Bedarev V.A. The recording of holograms and the electro-optical effect in polymers and polycomplexes of azobenzene derivatives with cobalt. *J. Theor. Physics*. 2007. **77** (4): 60.
36. Davidenko I.I., Davidenko N.A., Savchenko I.A., Studzinsky S.L., Pavlov V.A., Olkhovik L.A. Influence of electric field on the information characteristics of films of polyazobenzene and their metalocomplexes for polarization holography. 4th International Conference "Nanotechnologies" (Tbilisi 2016, Georgia). P. 51.
37. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Tarasenko V.V., Chupryna N.G. Effect of the external electric field on the diffraction efficiency of polarization holograms in films of 4 – [(2-nitrophenyl) diazenyl] phenyl methacrylate copolymer with octyl methacrylate. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2016. **52** (5): 298.
38. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Yanduk A.A. Optical, electro- and photophysical properties of polycomplexes azobenzene films derivatives with cobalt. *Optics and spectroscopy*. 2006. **101** (6): 966.

39. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I., Popenaka A., Syromyatnicov V. Synthesis and electrooptical properties of metal-containing azopolymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. **467**: 203/(555).
40. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. Electro-optical effect in films of azobenzene polycomplexes with cobalt. *J. Appl. Phys.* 2008. **103** (9): 094223.41.
41. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Derevyanko N.A., Ischenko A.A., Kulinich A.V. Sensitization of the electrooptical effect by a merocyanine dye in polymers azobenzene derivatives. *High Energy Chemistry*. 2008. **42** (2): 123.
42. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N. Effect of temperature on the electro-optical properties of azopolymer films and metal complexes on their basis. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2008. **44** (3): 153.
43. Davidenko N.A., Nadtocha O.N., Syromyatnikov V.G., Studzinsky S.L., Tonkopiyeva L.S., Ankin A.N. Electrooptical properties and photopolarization anisotropy of methacrylic azopolymer films. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009. **76** (2): 308.
44. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Savchenko I.A., Studzinsky S.L. Influence of interaction of azobenzene groups in polymer composites on its electrooptic characteristics. *Theoret. and Experiment. Chemistry*. 2009. **45** (6): 336.
45. Savchenko I.A., Sinyugina A.T., Davidenko N.A., Syromyatnikov V.G., Studzinsky S.L., Kolendo A.Yu. Polymeric systems based on 8-hydroxyquinoline and their electro-optical properties. *Ukr. Chem. J.* 2011. **77** (3): 53.
46. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Studzinsky S.L. Electro-optical properties of film polymer composites with bis-azo dyes and bis-azo metal complexes. *J. Appl. Spectr.* 2012. **79** (3): 490.
47. Yashchuk V.M., Davidenko N.A., Naumenko A.P., Kudrya V.Yu., Slominski Yu.L., Grytsenko K.M., Doroshenko T.P., Kushnir K.V., Kosach V.V. Optical and unique photovoltaic properties of 2-cyano-3-(4-dimethylaminophenyl)-2-propenoamide dye deposited on the gilded substrate. *Functional Materials*. 2012. **19** (1): 80.
48. Davidenko N.A., Dekhtiarenko S.V., Kozinets A.V., Lobach A.S., Mokrinskaya E.V., Skryshevski V.A., Spytina N.G., Studzinsky S.L., Tretyak O.V., Tonkopiyeva L.S. Investigations of the photoconducting and photo-dielectric properties of heterostructures of poly-N-epoxypropylcarbazole and MEH-PPV films with the addition of zinc octabutyl phthalocyanine. *J. Theoret. Phys.* 2011. **81** (2): 103.
49. Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kyvshynskiy H.G., Kulinich A.V., Neiland O.Ya., Plotniece M.V. Photoconductive organic materials for the near-IR radiation region. *Proceedings of the Academy of Sciences. Ser. Chemistry*. 2004. **53** (8): 1611.
50. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Shargaeva A.U. Abnormal photoconductivity effects of poly-N-epoxypropylcarbazole films with a high concentration of anionic polymethine dye. *Theoret. and Experiment. Chemistry*. 2012. **48** (1): 38.
51. Davidenko N.A., Skryshevsky V.A., Ishchenko A.A., Karlash A.Yu., Mokrinskaya E.V. Photoconductivity of organic polymer films with additives of porous silicon nanoparticles and ionic polymethine dyes. *Ph. Ther. Plast.* 2009. **43** (5): 667.
52. Getmanchuk Y.P., Davidenko I.I., Davidenko N.A., Mokrinskaya E.V., Mysik D.D., Mysik R.D. Sensitization of the photoconductivity of polymer compositions with Fe₂O₃ and CdS nanoparticles by an organic compound with intramolecular charge transfer. *Theoret. and Experiment. Chemistry*. 2004. **40** (1): 7.
53. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kozinets A.V., Kostenko L.I., Kurdyukova I.V., Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Chupryna N.G. Sensitization of photoconductivity of ferrocene-containing oligomer with squaric and merocyanine dyes. *J. Appl. Spectr.* 2011. **48** (1): 145.
54. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Korotchenkov O.A., Mokrinskaya E.V., Podolian A.O., Studzinsky S.L., Tonkopiyeva L.S. Photoelectric properties of film heterostructures based on poly-N-epoxypropylcarbazole and merocyanine dye. *Techn. Phys. Lett.* 2012. **38** (10): 928.
55. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Studzinskii S.L., Kostenko L.I., Ishchenko A.A., Mokrinskaya E.V., Tonkopiyeva L.S. Features of the photovoltaic properties of photoconductor film composites based on ferrocenyl- and carbazoyl-containing oligomer doped with a merocyanine dye. *High Energy Chemistry*. 2015. **49** (6): 420.
56. Bulavko G.V., Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. The influence of polymethine dyes isomerism on photovoltaic properties of carbazole- and thiophene-containing polymer composites. *Theoret. and Experiment. Chem.* 2016. **52** (6): 331.
57. Davidenko N., Davidenko I., Davidenko N., Davidenko I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Tonkopiyeva L.S., Chuprina N.G. The influence of the structure of branched carbazole oligomers for the photoconductivity of their film composites. *Theoret. and Experiment. Chem.* 2016. **52** (4): 222.
58. Davidenko N., Davidenko I., Korotchenkov O., Davidenko N., Davidenko I., Podolian A., Studzinsky S., Tonkopiyeva L. Photoelectric properties of heterostructures based on PEPC and MEH-PPV films doped with zinc octabutylphthalocyanine. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016. **11** (1): 86.
59. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Kravchenko V.V., Mokrinskaya E.V., Studzinsky

- S.L., Tonkovieva L.S. Photoelectric properties of the photoconducting film composites based on ferrocenyl- and carbazoyl-containing oligomer doped with polymethine dye. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2016. **47** (4): 360.
60. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Studzinskii S.L., Kostenko L.I. Ishchenko A.A. Mokrinskaya E.V., Tonkovieva L.S. Features of the photovoltaic properties of photoconductor film composites based on ferrocenyl- and carbazoyl-containing oligomer doped with a merocyanine dye. *High Energy Chemistry*. 2015. **49** (6): 420.
61. Bulavko G.V., Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Effects of the Nature of the Anion of Cationic Polymethine Dyes on the Photovoltaic Properties of Polymer Photoconductor Composites. *High Energy Chemistry*. 2015. **49** (5): 331.
62. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Features of recombination of charge carriers in amorphous molecular semiconductors doped with polymethine dyes. *FTT*. 1998. **40** (4): 629.
63. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Amplification of electroluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with polymethine dyes. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 1998. **9**: 84.
64. Davidenko N., Ishchenko A. Peculiarity of radiative recombination of poly-N-epoxypropylcarbazole doped with polymethine dyes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. **324**: 77.
65. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes. *Chem. Phys.* 1999. **247**: 237.
66. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Electroluminescence of colored poly-N-epoxypropylcarbazole films. *Theoret. and Experiment. Chem.* 2002. **38** (1): 27.
67. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Electroluminescence of New Stained Polymer Monolayers in Sandwich Structures. *Letters of J. Theor. Phys.* 2002. **28** (11): 84.
68. Davidenko N.A., Guba N.F., Grebinskaya L.N. Photoelectric characteristics of polymer composite carbazole-containing films with 1,8-naphthoylene-1', 2'-benzimidazole. *J. Appl. Spectr.* 2005. **72** (5): 627.

Поступила 26.04.2017

УДК 66.094.412 + 661.719

С.В.Засуха¹, О.В.Новак¹, А.И.Гузырь¹, И.Б.Кулик², Ю.Г.Шермолевич^{1*}

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ДИАЛКИЛАМИНОТРИФТОРСУЛЬФУРАНОВ ИЗ (S)-2-(АЛКОКСИДИФТОРМЕТИЛ)ПИРРОЛИДИНОВ

¹ Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина² Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, ул. Мурманская, 1, Киев, 02660, Украина* e-mail: sherm@ioch.kiev.ua

Синтезированы новые хиральные трифторсульфураны из оптически активных (S)-2-(этоксидиформетил)- и (S)-2-(изопропоксидиформетил)пирролидинов. Реакцией этих трифторсульфуранов с рацемическими этиловым эфиром молочной кислоты и метил(фенил)-фосфиновой кислотой получены хиральные фторпроизводные с невысоким энантиомерным избытком.

Ключевые слова: (S)-2-(алкоксидиформетил)пирролидин, четырехфтористая сера, аминотрифторсульфураны, фторирование, этиловый эфир 2-фторпропановой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из интенсивно развивающихся направлений современной органической химии фтора является асимметрическое фторирование органических соединений, которое позволяет получать хиральные соединения с атомом фтора у асимметрического углерода. Наибольший прогресс в этом направлении достигнут благодаря методологии электрофильного фторирования с использованием хиральных N-F-реагентов [1–8] или ахиральных N-F-реагентов и хиральных катализаторов [7, 9–16]. Такой подход дает возможность получать хиральные C-F-соединения путем фторирования связи C–H ахиральных алканов или алкенов. Метод каталитического нуклеофильного фторирования применяется для получения хиральных C-F-соединений значительно реже. Например, для замены связи C–Cl в аллильном фрагменте (фторирующие агенты — AgF или Et₃N·3HF) [17–19].

Возможность энантиоселективного нуклеофильного фторирования связи C–OH с использованием хиральных аналогов диалкиламинотрифторсульфуранов впервые была предложена в 1989 году [20]. В этой единственной, насколько нам известно, работе было показано, что различие в скорости фторирования энан-

тиомеров рацемических спиртов хиральным аминотрифторсульфураном в принципе позволяет получить хиральные C-F-производные алкана.

Очевидно, что в качестве хирального аминотрифторсульфурана должно выступать термически стабильное соединение, содержащее стереогенный центр в непосредственной близости от фрагмента SF₃. Таким реагентом в работе [20] был (S)-2-(метоксиметил)пирролидин-1-ил трифторсульфуран, стабилизация которого может быть обеспечена также благодаря координации кислорода с электронодефицитным атомом серы.

Недавно мы сообщили о синтезе хирального (S)-2-(этоксидиформетил)пирролидина (III а) реакцией N-триметилсилильного производного этилового эфира L-пролина (I а) с четырехфтористой серой через промежуточное образование сульфинил фторида (II а) [21]. (S)-2-(изопропоксидиформетил)пирролидин (III б) также был получен по аналогичной схеме с хорошим выходом (72 %) и высокой оптической чистотой (*ee* > 90 %) (схема 1).

Цель настоящей работы — исследование возможности синтеза трифторсульфуранов на основе полученных ранее пирролидинов (III а, б) и их последующего использования для

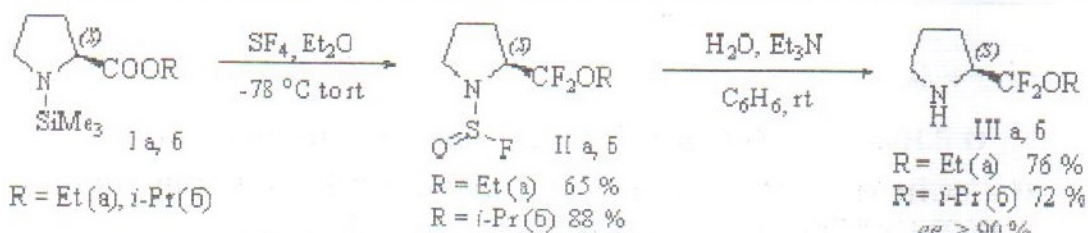


Схема 1.

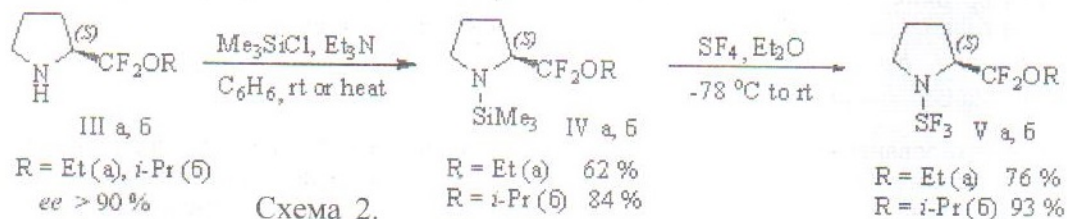


Схема 2.

энантиоселективного фторирования соединений со связями С—ОН и Р—ОН.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Мы обнаружили, что трифторсульфураны (V a, б) можно получить по реакции четырехфтористой серы с N-триметилсилильными производными пирролидинов (IV a, б) в растворе безводного диэтилового эфира при -78°C с выходами 76–93 % (схема 2).

Трифторсульфураны (V a, б) — подвижные, термически стабильные жидкости, перегоняющиеся в вакууме. В спектре ЯМР ^{19}F соединений V a, б CF_2OAlk -группа проявляется в виде АБ системы в области -83 и -81 м.д. Сигналы ядер фтора группы SF_3 , как и в случае других аминотрифторсульфуранов [22], при комнатной температуре проявляются в виде уширенных сигналов в области 22.4 и 60.8 м.д. для V a, и 21.7 и 62.5 м.д. для V б, что объясняется быстрой пермутационной изомеризацией экваториального и аксиальных атомов фтора в тригонально-бипирамидальной молекуле трифторсульфурана. В спектре ЯМР ^1H сигналы СН протона пирролидинового цикла трифторсульфуранов V a, б сильно смещены в более слабую область по сравнению с пирролидином III a, б и проявляются в виде мультиплетов в области 4.86 и 4.79 м.д. Учитывая высокую склонность соединений V a, б к гидролизу, мы не измеряли их удельные углы оптического вращения. Однако, учитывая тот факт, что после гидролиза трифторсульфуранов V a, б мы получали хиральные пирроли-

дины III a, б с неизменными спектральными и оптическими характеристиками, можно утверждать о высокой оптической чистоте полученных соединений V a, б (схема 3).

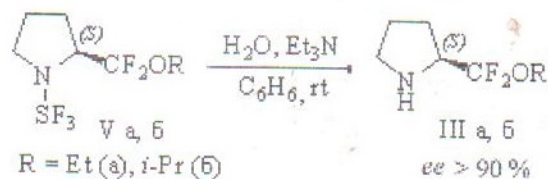


Схема 3.

Для сравнения фторирующей способности полученного трифторсульфурана V a с ранее описанными была проведена реакция с циклогексанолом в растворе CH_2Cl_2 при 0°C , которая приводит к образованию смеси фторциклогексана и циклогексена в соотношении 50:50 (по данным ЯМР ^1H реакционной смеси). Отметим, что аналогичная реакция в случае диэтиламинотрифторсульфурана протекает с преимущественным образованием циклогексена (соотношение фторциклогексана и циклогексена равно 27:73 [23]).

Взаимодействие трифторсульфурана V a с 2-гексанолом приводит к образованию смеси 2-фторгексана, 3-фторгексана и 2-гексена в соотношении 1:0.15:0.18 по данным ЯМР ^1H реакционной смеси. Образование 3-фторгексана скорее всего возможно за счет присоединения HF к 2-гексену (схема 4).

Трифторсульфуран V a реагирует с этиловым эфиром рацемической молочной кис-

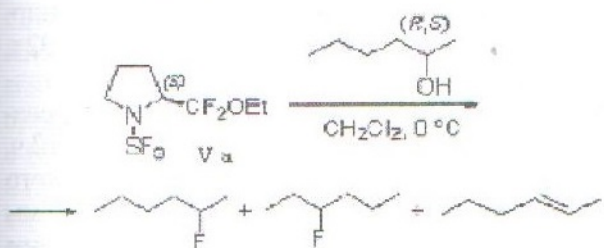


Схема 4.

лоты (VI) с образованием эфира 2-фторпропионовой кислоты (VII) с выходом 70 %, при этом продукта дегидрофторирования не наблюдается. Реакция протекает в растворе хлористого метилена при охлаждении до 0 °C и с использованием двукратного мольного избытка рацемата VI. Такой избыток был взят из соображения, что преимущественное образование одного из энантиомерных фторидов VII будет обусловлено большей скоростью реакции трифторсульфурана с одним из двух энантиомеров рацемата VI (схема 5).

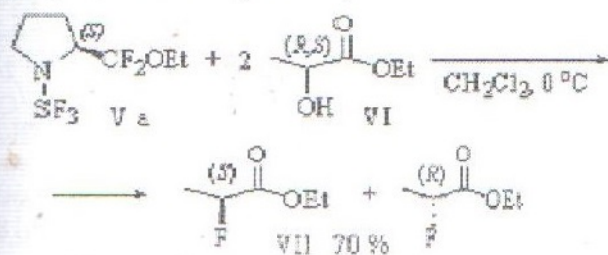


Схема 5.

Оказалось, что полученное соединение VII действительно является оптически активным, однако небольшое значение угла оптического вращения ($[\alpha]_D^{20} -1.00$) свидетельствует об образовании этил-2-фторпропионата VII с невысоким энантиомерным избытком. Однако, учитывая имеющиеся в литературе данные по значениям удельных углов оптического вращения хиральных эфиров α -фторпропионовых кислот с энантиомерной чистотой порядка 96–98 %, находящихся в пределах 18–27° для (с 1.00, CH₂Cl₂) [24], можно предположить, что проведенная нами реакция приводит к получению соединения VII с энантиомерным избытком не более 10 %. Точно определить соотношение энантиомеров в смеси удалось путем разделения их на хиральной ко-

лонке, при этом ее реакции составил 5 %.

Следует отметить, что аналогичный результат был нами получен и при фторировании эфира VI трифторсульфураном V б с изопропокси группой. Угол оптического вращения соединения VII имеет очень близкое значение ($[\alpha]_D^{20} -1.36$) к углу, полученному ранее для продукта фторирования этиллактата VI трифторсульфураном V а. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение объема алкоксильного заместителя существенно не влияет на стереохимический результат реакции.

Фторирование рацемической метил(фенил)фосфиновой кислоты (VIII) трифторсульфураном V а также приводит к образованию хирального фторангидрида (IX) с незначительным энантиомерным избытком. Такой вывод мы сделали, сравнивая полученный удельный угол оптического вращения ($[\alpha]_D^{20} -1.48$) с известными в литературе данными, согласно которым углы оптического вращения для соединений высокой оптической чистоты, содержащих фрагмент P(O)F, находятся в пределах 10–14° [25] (схема 6).

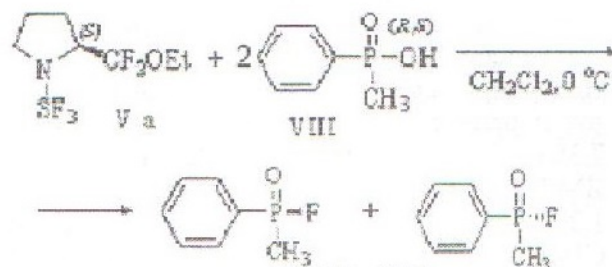


Схема 6.

Все эксперименты с веществами, чувствительными к влаге воздуха, проводили в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Изопропиловый эфир L-пролина и метил(фенил)фосфиновая кислота были получены по методике, представленной в работах [26, 27]. Соединения VII, IX были описаны ранее в литературе [28, 29]. ЯМР ¹H (399.98 МГц), ¹³C (100.62 МГц) и ¹⁹F (299.95 МГц) были зарегистрированы на спектрометрах Varian VXR-300 и Bruker Avance 400 при комнатной температуре, внутренний стандарт — TMS. В качестве внутреннего стандарта на ядрах ¹⁹F использовали C₆F₆ ($\delta_F = -162.9$ м.д.

относительно сигнала CCl_3F), значения химических сдвигов приведены в шкале δ относительно CCl_3F . Масс-спектры были сняты на приборе Agilent 1100 Series HPLC, оснащенном диодной матрицей, и Agilent LC/MSD SL с масс-селективным детектором (ионизационные методы: EI и API-ES). Углы оптического вращения были измерены на автоматическом поляриметре Anton Paar MCP 300. Разделение смеси энантиомеров соединения VII проведено с помощью прибора Agilent 1100 и хиральной колонки Chiralpack IC J. Элементный анализ выполнен в микроаналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины. Растворители предварительно абсолютизировались по стандартным методикам.

Изопропиловый эфир (S)-1-триметилсиланил-пирролидин-2-карбоновой кислоты (I б). В реакционную колбу в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре помещали изопропиловый эфир L-пролина (6.65 г, 42.30 ммоль), Et_3N (4.71 г, 46.55 ммоль) и 50 мл сухого C_6H_6 . При перемешивании прикапывали раствор Me_3SiCl (5.06 г, 46.55 ммоль) в 10 мл бензола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали в сухих условиях, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.), остаток перегоняли. Бесцветная жидкость. Выход 7.36 г (76 %). Т.кип. 88–89 °C (1 мм рт.ст.). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.04 с (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.20 м (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.64–2.05 м уш (4H, CH_2), 2.98–3.13 м. уш (2H, CH_2N), 3.82 м (1H, CHN), 4.96 м (1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): –0.9 с ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.8 с ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 25.9 с (CH_2), 31.8 с (CH_2), 47.0 с (CH_2N), 60.8 с (CHN), 67.3 с (CHO), 176.5 с ($\text{C}=\text{O}$). API-ES MS, m/z (%): 158.3 (100) $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$. $[\alpha]_D^{20}$ –28.40 ($c=1.0$, CH_2Cl_2).

Найдено, %: C 57.50, H 10.03, N 6.07. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 57.59, H 10.11, N 6.11.

(S)-2-(Дифторизопропоксиметил)пирролидин-1-сульфинилфторид (II б). Четырехфтористую серу (7.77 г, 71.90 ммоль) конденсировали в двухгорлую колбу, содержащую 30 мл безводного Et_2O в атмосфере аргона при –78 °C. К полученному раствору прикапывали изо-

пропиловый эфир (S)-1-триметилсиланил-пирролидин-2-карбоновой кислоты (I б) (12.92 г, 56.32 ммоль) в 10 мл Et_2O при –78 °C и оставляли реакционную смесь медленно нагреваться до комнатной температуры в течение 12 ч. Осадок отфильтровывали в атмосфере сухого аргона, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.). Бесцветная жидкость. Выход сырого продукта 12.14 г (88 %). Т.кип. 47–48 °C (0.04 мм рт.ст.). Два диастереомера в соотношении 1:2.4. ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 0.96 д ($^3J_{\text{HH}}=6.4$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 0.99 д ($^3J_{\text{HH}}=6.4$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.07–1.77 м. уш (CH_2), 2.77–3.29 м. уш (CH_2N), 3.57–3.78 м. уш (CHN), 4.16–4.40 м. уш ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{19}F (C_6D_6 , δ , м.д.): –81.83 д АБ системы (2F, $^2J_{\text{FF}}=143.9$ Гц, CF_2), –80.59 д АБ системы (2F, $^2J_{\text{FF}}=143.9$ Гц, CF_2), 39.45 с (1F, S(O)F), 49.57 с (1F, S(O)F). ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 23.1 с ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.2 с ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 24.1 с (CH_2), 24.2 с (CH_2), 26.5 с (CH_2), 26.8 с (CH_2), 43.4 д ($^4J_{\text{CF}}=3.7$ Гц, CH_2N), 44.3 с (CH_2N), 57.7 т ($^2J_{\text{CF}}=33.6$ Гц, CHCF_2), 59.3 т ($^2J_{\text{CF}}=33.9$ Гц, CHCF_2), 68.8 т ($^3J_{\text{CF}}=5.5$ Гц, CHOCF_2), 69.0 т ($^3J_{\text{CF}}=5.5$ Гц, CHOCF_2), 124.4 тд ($^1J_{\text{CF}}=264.2$ Гц, CF_2), 124.6 тд ($^1J_{\text{CF}}=264.2$ Гц, CF_2). EI MS, 70 eV, m/z (rel. int.): 226 (1) $[\text{M}-\text{F}]^+$, 179 (5) $[\text{M}-\text{SOF}]^+$.

Найдено, %: C 39.06, H 5.80, N 5.62, S 13.15. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 39.18, H 5.75, N 5.71, S 13.07.

(S)-2-(Дифторизопропоксиметил)пирролидин (III б). К раствору (S)-2-(дифторизопропоксиметил)пирролидин-1-сульфинилфторида (II б) (12.14 г, 49.50 ммоль) в 80 мл бензола прикапывали H_2O (2.68 г, 0.149 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, бензол отгоняли в вакууме (0.04 мм рт.ст.), маслянистый остаток растворяли в 50 мл CH_2Cl_2 , добавляли 25 %-й водный раствор NH_3 (7.0 мл) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали H_2O (2×9 мл), органический слой сушили над Na_2SO_4 , отфильтровывали, упаривали в вакууме (30 мм рт.ст.). Бесцветная жидкость. Выход сырого продукта 9.95 г (72 %). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.23 д (6H, $^3J_{\text{HH}}=6.2$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.60–1.93 м. уш (CH_2), 2.86–3.04 м. уш (CH_2N), 3.43 м (1H,

CHCF_2), 4.53 м. (^1H , $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{19}F (CHCl_3 , δ , м.д.): -83.45 д АБ системы (2F , $^2J_{\text{FF}} = 143.3$ Гц, CF_2). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 23.4 с ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 25.5 с (CH_2), 26.1 с (CH_2), 47.0 с (CH_2N), 60.8 т ($^2J_{\text{CF}} = 30.8$ Гц, CHCF_2), 67.7 т ($^2J_{\text{CF}} = 5.5$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 126.1 т ($^1J_{\text{FF}} = 264.6$ Гц, CF_2). API-ES MS, m/z (%): 180.2 (100) $[\text{M}]^+$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +1.80$ ($c=1.0$, CH_2Cl_2).

Найдено, %: С 53.55, Н 8.37, N 7.74. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_2\text{NO}$. Вычислено, %: С 53.62, Н 8.44, N 7.82.

(*S*)-2-(Этоксидиформетил)-1-триметилсиланил-пирролидин (IV а). В реакционную колбу в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре помещали (*S*)-2-этоксидиформетилпирролидин (III а) (23.67 г, 0.143 моль), Et_3N (15.95 г, 0.158 моль) и 200 мл сухого C_6H_6 . При перемешивании прикапывали раствор Me_3SiCl (17.12 г, 0.158 моль) в 20 мл сухого C_6H_6 . Реакционную смесь перемешивали 4 дня при комнатной температуре, осадок отфильтровывали в сухих условиях, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.), остаток перегоняли. Бесцветная жидкость. Выход 20.98 г (62 %). Т.кип. $65-67^\circ\text{C}$ (1 мм рт.ст.). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.07 с (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 т (3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, CH_3), 1.57–1.97 м. уш (4H, CH_2), 2.92–3.08 м. уш (2H, CH_2N), 3.55 м (1H, CHCF_2), 3.87 кв (2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, CH_2O). ЯМР ^{19}F (C_6H_6 , δ , м.д.): -83.47 д АБ системы (2F , $^2J_{\text{FF}} = 141.9$ Гц, $^3J_{\text{FH}} = 9.1$ Гц, CF_2). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.45 с ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 15.1 с ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 25.7 с (CH_2), 27.8 с (CH_2), 47.2 с (CH_2N), 58.7 т ($^2J_{\text{CF}} = 7.4$ Гц, CH_2O), 61.5 т ($^2J_{\text{CF}} = 30.3$ Гц, CHCF_2), 126.8 т ($^1J_{\text{CF}} = 268.8$ Гц, CF_2). API-ES MS, m/z (%): 166.2 (30) $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -2.31$ ($c=1.0$, CH_2Cl_2).

Найдено, %: С 50.43, Н 8.90, N 5.94. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{NOSi}$. Вычислено, %: С 50.60, Н 8.92, N 5.90.

(*S*)-2-(Изопроксидиформетил)-1-триметилсиланил-пирролидин (IV б). В реакционную колбу в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре помещали (*S*)-2-изопроксидиформетилпирролидин (III б) (7.30 г, 40.73 ммоль), Et_3N (16.84 г, 67.56 ммоль) и 60 мл сухого C_6H_6 . При перемешивании прикапывали раствор Me_3SiCl (7.34 г, 67.56 ммоль) в 10 мл сухого C_6H_6 . Реакционную смесь ки-

пятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Осадок отфильтровывали в сухих условиях, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.), остаток перегоняли. Бесцветная жидкость. Выход 8.60 г (84 %). Т.кип. $70-71^\circ\text{C}$ (1 мм рт.ст.). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.07 с (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 м (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.56–1.95 м. уш (4H, CH_2), 3.01 м (2H, CH_2N), 3.53 м (1H, CHN), 4.48 м (1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{19}F (C_6H_6 , δ , м.д.): -80.57 д АБ системы (2F , $^2J_{\text{FF}} = 143.9$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.4 с ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.6 с ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 25.7 с (CH_2), 27.9 с (CH_2), 47.1 с (CH_2N), 61.8 т ($^2J_{\text{CF}} = 30.1$ Гц, CHCF_2), 67.4 т ($^2J_{\text{CF}} = 6.2$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 127.1 т ($^1J_{\text{FC}} = 267.7$ Гц, CF_2). EI-MS, 70eV, m/z (rel. int.): 179.1 (5) $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -3.14$ ($c=1.0$, CH_2Cl_2).

Найдено, %: С 52.47, Н 9.13, N 5.67. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NOSi}$. Вычислено, %: С 52.56, Н 9.22, N 5.57.

(*S*)-2-(Этоксидиформетил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (V а). Четырехфтористая сера (5.18 г, 47.90 ммоль) конденсируется в двухгорлую колбу, содержащую 30 мл безводного Et_2O в атмосфере аргона при -78°C . К полученному раствору прикапывали (*S*)-2-(этоксидиформетил)-1-триметилсиланил-пирролидин (IV а) (7.58 г, 31.93 ммоль) в 10 мл Et_2O при -78°C и оставляли реакционную смесь медленно нагреваться в охлаждающей бане до комнатной температуры в течение 12 ч. Осадок отфильтровывали в атмосфере сухого аргона, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.), остаток перегоняли. Бесцветная жидкость. Выход 6.14 г (76 %). Т.кип. 36°C (0.022 мм рт.ст.). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.27 т (3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, CH_3), 1.93–2.24 м. уш (4H, CH_2), 3.67–3.91 м. уш (2H, CH_2N), 3.96 кв (2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, CH_2O), 4.86 м (1H, CHCF_2). ЯМР ^{19}F (C_6H_6 , δ , м.д.): -83.09 д АБ системы (2F , $^2J_{\text{FF}} = 143.6$ Гц, CF_2), 22.37 с. уш (1F_{eq} , SF_3), 60.80 с. уш (2F_{ax} , SF_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.9 с ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 23.0 с (CH_2), 26.6 с (CH_2), 49.9 с (CH_2N), 60.0 т ($^3J_{\text{CF}} = 6.5$ Гц, CH_2O), 62.8 т ($^2J_{\text{CF}} = 32.9$ Гц, CHCF_2), 123.9 т ($^1J_{\text{CF}} = 267.3$ Гц, CF_2).

Найдено, %: С 33.15, Н 4.75, N 5.60. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_5\text{NOS}$. Вычислено, %: С 33.20, Н 4.78, N 5.53.

(*S*)-2-(Изопропоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (V б). Четырехфтористую серу (5.00 г, 46.26 ммоль) конденсировали в двухгорлую колбу, содержащую 30 мл безводного Et₂O в атмосфере аргона при -78 °С. К полученному раствору прикапывали (*S*)-2-(изопропоксидифторметил)-1-триметилсиланил-пирролидин (IV б) (7.75 г, 30.83 ммоль) в 10 мл Et₂O при -78 °С и оставляли реакционную смесь медленно нагреваться в охлаждающей бане до комнатной температуры в течение 12 ч. Осадок отфильтровывали в атмосфере сухого аргона, фильтрат упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.). Бесцветная жидкость. Выход сырого продукта 7.63 г (93 %). Т.кип. 42 °С (0.025 мм рт.ст.). ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.26 м (6H, (CH₃)₂-CH), 1.92–2.24 м. уш (4H, CH₂), 3.67–3.91 м. уш (2H, CH₂N), 4.57 м (1H, CHCF₂), 4.79 м (1H, CH(CH₃)₂). ¹⁹F (Et₂O, δ, м.д.): -80.47 д АБ системы (2F, ²J_{FF} = 143.9 Гц, CF₂), 21.73 с уш (1F_{eq}, SF₃), 62.45 с. уш (2F_{ax}, SF₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 23.28 с ((CH₃)₂CH), 23.31 с (CH₂), 26.7 с (CH₂), 49.9 с (CH₂N), 63.2 т (²J_{CF} = 33.2 Гц, CHCF₂), 69.4 т (²J_{CF} = 5.3 Гц, CH(CH₃)₂), 124.1 т (¹J_{FC} = 266.8 Гц, CF₂).
Найдено, %: С 35.83, Н 5.37, N 5.12. C₈H₁₄F₅NOS. Вычислено, %: С 35.95, Н 5.28, N 5.24.

Реакция (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V а) с циклогексанолом. К раствору (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V а) (0.16 г, 0.63 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ в атмосфере сухого аргона при 0 °С прикапывали циклогексанол (0.05 г, 0.50 ммоль). Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 0 °С, нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Затем ее кипятили 2 ч с обратным холодильником, хлористый метилен отгоняли при атмосферном давлении, продукт отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, в вакууме (1 мм рт.ст.). Соотношение фторциклогексана к циклогексену равно 1:1 (по данным спектров ЯМР ¹H).

Реакция (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V а) с 2-гексанолом. В реакционную колбу в атмосфере

сухого аргона при комнатной температуре помещали (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (V а) (5.70 г, 22.51 ммоль) и 12 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь охлаждали до -60 °С, прикапывали раствор 2-гексанола (1.15 г, 11.25 ммоль) в 3 мл CH₂Cl₂ и выдерживали 1 ч при -60 °С. Смесь нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Хлористый метилен отгоняли при атмосферном давлении, продукт отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, в вакууме (1 мм рт.ст.). Соотношение 2-фторгексана, 3-фторгексана и 2-гексена составляет 1:0.15:0.18 (по данным ЯМР ¹H).

Реакция (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V а) с этиллактатом (VI). К раствору этиллактата (VI) (3.53 г, 29.88 ммоль) в 15 мл CH₂Cl₂ в атмосфере сухого аргона при 0 °С прикапывали (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (V а) (3.78 г, 14.94 ммоль). Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 0 °С, нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Растворитель и летучие продукты реакции отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, в вакууме (0.04 мм рт.ст.), и полученную в ловушке жидкость фракционировали при атмосферном давлении. Этил-2-фторпропионат (VII), бесцветная жидкость. Выход 1.37 г (70 %). [α]_D²⁰ -1.00 (с = 1.0, CH₂Cl₂) [28].

Реакция (*S*)-2-(изопропоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V б) с этиллактатом (VI). К раствору этиллактата (VI) (1.37 г, 11.57 ммоль) в 8 мл CH₂Cl₂ при 0 °С в атмосфере сухого аргона прикапывали (*S*)-2-(изопропоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (V б) (1.55 г, 5.79 ммоль). Реакционную смесь отгоняли в ловушку в вакууме (1 мм рт.ст.), хлористый метилен отгоняли при атмосферном давлении. Выход этил-2-фторпропионата 0.50 г (67 %). [α]_D²⁰ -1.36 (с = 0.9, CH₂Cl₂).

Реакция (*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфурана (V а) с метил(фенил)фосфиновой кислотой (VIII). К суспензии метил(фенил)фосфиновой кислоты (VIII) (1.00 г, 6.41 ммоль) в 8 мл CH₂Cl₂ в атмосфере сухого аргона при 0 °С прикапывали

(*S*)-2-(этоксидифторметил)пирролидин-1-илтрифторсульфуран (Va) (0.81 г, 3.21 ммоль). Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 0 °C, нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Затем смесь быстро промывали водой (3×15 мл), органический слой сушили над Na₂SO₄, отфильтровывали, упаривали в вакууме (1 мм рт.ст.). Масло бледно-желтого цвета. Выход 0.46 г (82 %). $[\alpha]_D^{20}$ -1.46 (*c*=1.0, CH₂Cl₂) [29].

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ХІРАЛЬНИХ ДІАЛКІЛАМІНОТРИФТОРОСУЛЬФУРАНІВ З (*S*)-2-(АЛКОКСИДИФТОРОМЕТИЛ)ПІРОЛІДИНІВ

С.В.Засуха¹, О.В.Новак¹, О.І.Гузир¹, І.Б.Кулик², Ю.Г.Шермолівич^{1*}

¹ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна

* e-mail: sherm@ioch.kiev.ua

Нові хіральні трифторосулфурани синтезовані з оптично активних (*S*)-2-(етоксидифторометил)- і (*S*)-2-(ізопропоксидифторометил)піролідинів. Реакцією цих трифторосулфурани з рацемічними етиловим естером молочної кислоти і метил(феніл)фосфіновою кислотою отримані хіральні фтороподібні з невисоким енантімерним надлишком.

Ключові слова: (*S*)-2-(алкоксидифторометил)піролідин, чотирифториста сірка, амінотрифторосулфурани, фторування, етиловий естер 2-фторопропанової кислоти.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHIRAL DI-ALKYLAMINO SULFUR TRIFLUORIDES FROM (*S*)-2-(ALKOXYDIFLUOROMETHYL)PYRROLIDINES

S. V. Zasukha¹, O. V. Novak¹, O. I. Guzyr¹, I. B. Kulik², Y. G. Shermolovich^{1*}

¹ Institute of organic chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

² Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

* e-mail: sherm@ioch.kiev.ua

New chiral amino sulfur trifluorides are synthesized from optically-active (*S*)-2-(ethoxydifluorome-

thyl)- and (*S*)-2-(isopropoxydifluoromethyl)-pyrrolidines. By the reaction of these sulfur trifluorides with racemic ethyl ether of lactic acid and methyl-phenyl phosphinic acid the chiral fluorinated derivatives with not high enantiomeric excess were obtained.

Keywords: (*S*)-2-(alkoxydifluoromethyl)pyrrolidine, sulfur tetrafluoride, aminosulfur trifluoride, fluorination, 2-fluoro-propionic acid ethyl ester.

ЛИТЕРАТУРА

1. Differding E., Lang R.W. New fluorinating agents. The first enantioselective fluorination reaction // *Tetrahedron Lett.* -1988. -**29**, № 47. -P. 6087-6090.
2. Davis F.A., Zhou P., Murphy C.K. Asymmetric fluorination of enolates with *N*-fluoro 2,10-(3,3-dichlorocamphorsultam) // *Ibid.* -1993. -**34**, № 25. -P. 3971-3974.
3. Takeuchi Y., Suzuki T., Satoh A. *N*-Fluoro-3-cyclohexyl-3-methyl-2,3-dihydrobenzo[1,2-*d*]isothiazole 1,1-Dioxide: An Efficient Agent for Electrophilic Asymmetric Fluorination of Enolates // *J. Org. Chem.* -1999. -**64**, № 15. -P. 5708-5711.
4. Shibata N., Liu Z., Takeuchi Y. Novel Enantioselective Fluorinating Agents, (*R*)- and (*S*)-*N*-Fluoro-3-*tert*-butyl-7-nitro-3,4-dihydro-2*H*-benzo[*e*][1,2]-thiazine 1,1-Dioxides // *Chem. Pharm. Bull.* -2000. -**48**, № 12. -P. 1954-1958.
5. Liu Z., Shibata N., Takeuchi Y. Novel Methods for the Facile Construction of 3,3-Disubstituted and 3,3-Spiro-2*H*,4*H*-benzo[*e*]1,2-thiazine-1,1-diones: Synthesis of (1*S*,12*R*,14*R*)-2-Fluoro-14-methyl-11-(methyl-ethyl)spiro[4*H*-benzo[*e*]-1,2-thiazine-3,2'-cyclohexane]-1,1-dione, an Agent for the Electrophilic Asymmetric Fluorination of Aryl Ketone Enolates // *J. Org. Chem.* -2000. -**65**, № 22. -P. 7583-7587.
6. Shibata N., Suzuki E., Takeuchi Y. A Fundamentally New Approach to Enantioselective Fluorination Based on Cinchona Alkaloid Derivatives/Selectfluor Combination // *J. Amer. Chem. Soc.* -2000. -**122**, № 43. -P. 10728-10729.
7. Shibata N., Suzuki E., Asahi T., Shiro M. Enantioselective Fluorination Mediated by Cinchona Alkaloid Derivatives/Selectfluor Combinations: Reaction Scope and Structural Information for *N*-Fluoro-cinchona Alkaloids // *Ibid.* -2001. -**123**, № 29. -P. 7001-7009.
8. Cahard D., Audouard C., Plaquevent J.-C., Roques N. Design, Synthesis, and Evaluation of a Novel Class of Enantioselective Electrophilic Fluorinating Agents: *N*-Fluoro Ammonium Salts of cinchona Alkaloids (F-CA-BF₄) // *Org. Lett.* -2000. -**2**, № 23. -P. 3699-3701.
9. Fukuzumi T., Shibata N., Sugiura M. et al. Enantioselective fluorination mediated by cinchona alka-

- loids/selectfluor combinations: A catalytic approach // *J. Fluor. Chem.* -2006. -**127**, № 4-5. -P. 548-551.
10. Ishimaru T., Shibata N., Horikawa T. et al. Cinchona Alkaloid Catalyzed Enantioselective Fluorination of Allyl Silanes, Silyl Enol Ethers, and Oxindoles // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2008. -**47**, № 22. -P. 4157-4161.
11. Enders D., Huttel M.R.M. Direct Organocatalytic α -Fluorination of Aldehydes and Ketones // *Synlett.* -2005. -6. -P. 991-993.
12. Steiner D.D., Mase N., Barbas C.F. III Direct Asymmetric α -Fluorination of Aldehydes // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2005. -**44**, № 24. -P. 3706-3710.
13. Marigo M., Fielenbach D., Brauntun A. et al. Enantioselective formation of stereogenic carbon-fluorine centers by a simple catalytic method // *Ibid.* -2005. -**44**, № 24. -P. 3703-3706.
14. Beeson T. D., MacMillan D.W.C. Enantioselective Organocatalytic α -Fluorination of Aldehydes // *J. Amer. Chem. Soc.* -2005. -**127**, № 24. -P. 8826-8828.
15. Kwiatkowski P., Beeson T.D., Conrad J.C., MacMillan D.W.C. Enantioselective Organocatalytic α -Fluorination of Cyclic Ketones // *Ibid.* -2011. -**133**, № 6. -P. 1738-1741.
16. Lam Yu-hong, Houk K.N. How Cinchona Alkaloid-Derived Primary Amines Control Asymmetric Electrophilic Fluorination of Cyclic Ketones // *Ibid.* -2014. -**136**, № 27. -P. 9556-9559.
17. Katcher M.H., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Allylic Fluorides // *Ibid.* -2010. -**132**, № 49. -P. 17402-17404.
18. Katcher M.H., Sha A., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Fluorination of Acyclic Allylic Halides // *Ibid.* -2011. -**133**, № 40. -P. 15902-15905.
19. Braun M.-G., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Allylic C-H Fluorination // *Ibid.* -2013. -**135**, № 35. -P. 12990-12993.
20. Hann G.L., Sarnpson P. Synthesis and Enantioselective Fluorodehydroxylation Reactions of (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-1-ylsulphur Trifluoride, the First Homochiral Amino fluorosulphuran // *Chem. Commun.* -1989. -**21**. -P. 1650-1651.
21. Zasukha S.V., Novak O.V., Guzyr O.I., Shermolovich Y.G. The first synthesis of chiral dialkylamines with α,α -difluoroethers fragments // *J. Fluor. Chem.* -2016. -**185**. -P. 197-200.
22. Middleton W.J. New Fluorinating Reagents. Dialkylaminosulfur Fluorides // *J. Org. Chem.* -1975. -**40**, № 5. -P. 574-578.
23. Messina P.A., Mange K.C., Middleton W.J. Amino-sulfur trifluorides: relative thermal stability // *J. Fluor. Chem.* -1989. -**42**. -P. 137-143.
24. Pritz-Langbals E. Alkali Metal Fluorides as Efficient Fluorinating Agents. Enantiocontrolled Synthesis of 2-Fluoroalkyl Carboxylates and 1-Fluoroalkyl Benzenes // *Tetrahedron Asymmetry.* -1994. -**5**, № 6. -P. 981-986.
25. Boter H.L., Ooms A.J.J., Van Den Berg G.R., Van Dijk M.C. The synthesis of optically active isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) // *Recueil des Travaux Chimiques.* -1966. -**85**. -P. 147-150.
26. Ruest L., Menard H., Moreau V., Laplante F. Ryanoids and related compounds -Chemoselective electrocatalytic hydrogenation of alkyl α -pyrrole carboxylates: Selective hydrogenation of ryanodine // *Can. J. Chem.* -2002. -**80**, № 12. -P. 1662-1667.
27. Moedritzer K. Synthesis and Properties of Phosphinic and Phosphonic Acid Anhydrides // *J. Amer. Chem. Soc.* -1961. -**82**. -P. 4381-4384.
28. Brooks R.J., Bunton O.A. Steric Effects in the Hydrolysis of Methyl- and *tert*-Butylphenylphosphinic Chloride and Fluoride // *J. Org. Chem.* -1975. -**40**. -P. 2059-2064.
29. Horner L., Genring R. Phosphororganische Verbindungen 99 versuche zur aufklarung der O-selektivitat von verbindungen mit der P(O)F-gruppe // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* -1981. -**12**. -P. 295-304.

REFERENCES

1. Differding E., Lang R.W. New fluorinating agents. The first enantioselective fluorination reaction. *Tetrahedron Lett.* 1988. **29**(47): 6087.
2. Davis F.A., Zhou P., Murphy C.K. Asymmetric fluorination of enolates with *N*-fluoro 2,10-(3,3-dichlorocamphorsultam). *Tetrahedron Lett.* 1993. **34** (25): 3971.
3. Takeuchi Y., Suzuki T., Satoh A. *N*-Fluoro-3-cyclohexyl-3-methyl-2,3-dihydrobenzo[1,2-*d*]isothiazole 1,1-Dioxide: An Efficient Agent for Electrophilic Asymmetric Fluorination of Enolates. *J. Org. Chem.* 1999. **64**(15): 5708.
4. Shibata N., Liu Z., Takeuchi Y. Novel Enantioselective Fluorinating Agents, (*R*)- and (*S*)-*N*-Fluoro-3-*tert*-butyl-7-nitro-3,4-dihydro-2*H*-benzo[*e*][1,2]-thiazine 1,1-Dioxides. *Chem. Pharm. Bull.* 2000. **48**(12): 1954.
5. Liu Z., Shibata N., Takeuchi Y. Novel Methods for the Facile Construction of 3,3-Disubstituted and 3,3-Spiro-2*H*,4*H*-benzo[*e*]1,2-thiazine-1,1-diones: Synthesis of (1*S*,12*R*,14*R*)-2-Fluoro-14-methyl-11-(methylethyl)spiro[4*H*-benzo[*e*]-1,2-thiazine-3,2'-cyclohexane]-1,1-dione, an Agent for the Electrophilic Asymmetric Fluorination of Aryl Ketone Enolates. *J. Org. Chem.* 2000. **65**(22): 7583.
6. Shibata N., Suzuki E., Takeuchi Y. A Fundamentally New Approach to Enantioselective Fluorination Based on Cinchona Alkaloid Derivatives/Selec-

- tfluor Combination. *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. **122** (43): 10728.
7. Shibata N., Suzuki E., Asahi T., Shiro M. Enantioselective Fluorination Mediated by Cinchona Alkaloid Derivatives/Selectfluor Combinations: Reaction Scope and Structural Information for *N*-Fluorocinchona Alkaloids. *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. **123** (29): 7001.
 8. Cahard D., Audouard C., Plaquevent J.-C., Roques N. Design, Synthesis, and Evaluation of a Novel Class of Enantioselective Electrophilic Fluorinating Agents: *N*-Fluoro Ammonium Salts of cinchona Alkaloids (F-CA-BF₄). *Org. Lett.* 2000. **2**(23): 3699.
 9. Fukuzumi T., Shibata N., Sugiura M. Enantioselective fluorination mediated by cinchona alkaloids/selectfluor combinations: A catalytic approach. *J. Fluor. Chem.* 2006. **127**(4–5): 548.
 10. Ishimaru T., Shibata N., Horikawa T. Cinchona Alkaloid Catalyzed Enantioselective Fluorination of Allyl Silanes, Silyl Enol Ethers, and Oxindoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47**(22): 4157.
 11. Enders D., Huttli M.R.M. Direct Organocatalytic α -Fluorination of Aldehydes and Ketones. *Synlett*. 2005. **6**: 991.
 12. Steiner D.D., Mase N., Barbas C.F. III. Direct Asymmetric α -Fluorination of Aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. **44**(24): 3706.
 13. Marigo M., Fielenbach D., Braunton A. Enantioselective formation of stereogenic carbon-fluorine centers by a simple catalytic method. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. **44**(24): 3703.
 14. Beeson T.D., MacMillan D.W.C. Enantioselective Organocatalytic α -Fluorination of Aldehydes. *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. **127**(24): 8826.
 15. Kwiatkowski P., Beeson T.D., Conrad J.C., MacMillan D.W.C. Enantioselective Organocatalytic α -Fluorination of Cyclic Ketones. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133**(6): 1738.
 16. Lam Yu-hong, Houk K.N. How Cinchona Alkaloid-Derived Primary Amines Control Asymmetric Electrophilic Fluorination of Cyclic Ketones. *J. Amer. Chem. Soc.* 2014. **136**(27): 9556.
 17. Katcher M.H., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Allylic Fluorides. *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. **132**(49): 17402.
 18. Katcher M.H., Sha A., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Regio- and Enantioselective Fluorination of Acyclic Allylic Halides. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133**(40): 15902.
 19. Braun M.-G., Doyle A.G. Palladium-Catalyzed Allylic C–H Fluorination. *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. **135**(35): 12990.
 20. Hann G.L., Sampson P. Synthesis and Enantioselective Fluorodehydroxylation Reactions of (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-1-ylsulphur Trifluoride, the First Homochiral Aminofluorosulphuran. *Chem. Commun.* 1989. **21**: 1650.
 21. Zasukha S.V., Novak O.V., Guzyr O.I., Shermolovich Y.G. The first synthesis of chiral dialkylamines with α,α -difluoroethers fragments. *J. Fluor. Chem.* 2016. **185**: 197.
 22. Middleton W.J. New Fluorinating Reagents. Dialkylaminosulfur Fluorides. *J. Org. Chem.* 1975. **40** (5): 574.
 23. Messina P.A., Mange K.C., Middleton W.J. Aminosulfur trifluorides: relative thermal stability. *J. Fluor. Chem.* 1989. **42**: 137.
 24. Pritz-Langbals E. Alkali Metal Fluorides as Efficient Fluorinating Agents. Enantiocontrolled Synthesis of 2-Fluoroalkyl Carboxylates and 1-Fluoroalkyl Benzenes. *Tetrahedron Asymmetry*. 1994. **5**(6): 981.
 25. Boter H.L., Ooms A.J.J., Van Den Berg G.R., Van Dijk M.C. The synthesis of optically active isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin). *Recueil des Travaux Chimiques*. 1966. **85**: 147.
 26. Ruest L., Menard H., Moreau V., Laplante F. Ryanoids and related compounds -Chemoselective electrocatalytic hydrogenation of alkyl α -pyrrole carboxylates: Selective hydrogenation of ryanodine. *Can. J. Chem.* 2002. **80**(12): 1662.
 27. Moedritzer K. Synthesis and Properties of Phosphinic and Phosphonic Acid Anhydrides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. **82**: 4381.
 28. Brooks R.J., Bunton O.A. Steric Effects in the Hydrolysis of Methyl- and *tert*-Butylphenylphosphinic Chloride and Fluoride. *J. Org. Chem.* 1975. **40**: 2059.
 29. Horner L., Genring R. Phosphororganische Verbindungen 99 versuche zur aufklarung der O-selektivitat von verbindungen mit der P(O)F-gruppe. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1981. **12**: 295.

Поступила 26.04.2017

УДК 678.1:54.057:544.136:547.458

Л.А.Орел*, С.І.Сінельников, Л.В.Кобріна, В.І.Штомпель, В.В.Бойко, С.В.Рябов

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНОГО ПСЕВДОРОТАКСАНУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

* e-mail: orel-ludmila@mail.ru

Одержано псевдоротаксани на основі β -циклодекстину і молекули-“гостя” — поліоксипропілендиметакрилату та комплексом різних методів (ІЧ- та ЯМР-спектроскопія, ДСК — диференційна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, піролітична мас-спектрометрія) підтверджено їх структуру. Синтез таких сполук передбачає їх подальше вивчення стосовної використання для пролонгованого вивільнення деяких лікарських препаратів.

Ключові слова: β -циклодекстрин, псевдоротаксан, хімічна структура, властивості, супрамолекулярна хімія, ЯМР- та ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. В останні роки сформувався та інтенсивно розвивається новий науковий напрям — супрамолекулярна хімія [1–4]. У центрі його уваги знаходяться системи, здатні до самоорганізації, тобто до спонтанного формування певних структур за допомогою самозбірки компонентів у супрамолекулярні ансамблі. Синтез таких структур оснований на принципі молекулярного розпізнавання і здійснюється за рахунок різних нековалентних взаємодій — ван-дер-ваальсових, електростатичних, гідрофобних, а також утворення водневих зв'язків між комплементарними частинами молекул [5, 6]. Молекулярне розпізнавання може бути продемонстроване на прикладі утворення комплексу типу хазяїн–гість. Хімічна природа “гостя” буває дуже різноманітна, це можуть бути як малі частинки (органічні сполуки, молекули інертних газів, іони металів), так і складні об'ємні молекули, наприклад, фуленів чи полімерів. У ролі “хазяїв” виступають, як правило, циклічні молекули — криптанди, краун-етери, циклодекстрини. Використання такого підходу дає змогу отримувати сполуки чи системи з новою, незвичною структурою та цікавими властивостями — поліротаксани, катенани, дендримери і т.д. [7, 8].

Ротаксани — це комплекси, що складаються з циклічних молекул (Ц), нанизаних на

лінійні молекули (Л). Їх характерною рисою є відсутність ковалентного зв'язування між компонентами Ц і Л. Для запобігання дисоціації комплексу на складові частини використовують блокатори (Б) — об'ємні молекули, ковалентно приєднані до кінців лінійних молекул. Аналогічні структури, в яких молекули Б відсутні, називаються псевдоротаксанами [9] (рис 1).

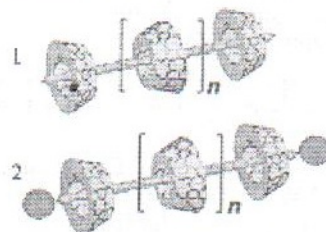


Рис. 1. Схематичне зображення β -ЦД-псевдоротаксану (1) і β -ЦД-ротаксану (2).

β -ЦД-псевдоротаксани є перспективними системами для використання їх як “смайт” матеріалів при виробництві пристроїв накопичення і зберігання інформації, для регульованих молекулярних перемикачів, іон-селективних сенсорів і мембран [10, 11], а також як носіїв лікарських препаратів [12].

Дана робота присвячена створенню та дослідженню структури β -ЦД-вмісного псевдоротаксану, який у подальшому може бути за-

стосований при вивченні пролонгованого вивільнення медикаментів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД) молекулярної маси (ММ) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина), метакриловий ангідрид (МетА) ММ 154, поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) ММ 1000, триетиламін (ТЕА) ММ 101 — всі реактиви фірми Aldrich.

ІЧ-спектри записували на приладі з Фур'є-перетворенням Bruker Tensor-37 (Німеччина) з діапазоном частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 см^{-1} .

^1H ЯМР спектри знімали на ЯМР-спектрометрі Bruker DPX 300 (Німеччина), розчинник — ДМСО.

Склад летких продуктів та інтенсивності їх виділення при піролізі досліджуваних зразків вивчали на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел $1\text{--}4000$.

Структурні дослідження полімерних систем виконували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП). Особливості ближнього упорядкування фрагментів макроланцюгів при трансляції їх у просторі досліджували методом ШКРРП за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів крізь зразок. Отримані експериментально ширококутні рентгенівські дифрактограми нормували на величину розсіювального об'єму зразка та на фактор поглинання ним первинного пучка рентгенівського випромінювання. Рентгенографічні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0.154\text{ нм}$), монохроматизованому Ni-фільтром.

Теплофізичні характеристики зразків вивчали методом ДСК на установці Universal V4.7A TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі від -80 до $200\text{ }^\circ\text{C}$, маса зразка становила $10\text{--}20\text{ мг}$, швидкість нагрівання — 20 К/хв .

Поліоксипропілендиметакрилат (ПОПДМ). До 17.1 ммоль ПОПГ ММ 1000 (17.1 г) додавали 36.4 ммоль МетА (5.6 г) та 34.25 ммоль ТЕА (3.46 г). Утворену суміш перемішували про-

тягом 15 год при температурі $50\text{ }^\circ\text{C}$ на магнітній мішалці. Отриманий продукт промивали 3 рази водою.

Завершення реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії по зникненню смуг поглинання метакрилового ангідриду.

β -циклодекстринвісний псевдоротаксан. Наважку 3.6 ммоль β -ЦД (4.1 г) розчиняли у 230 мл дистильованої води. До утвореного розчину додавали 1.2 ммоль ПОПДМ (1.39 г). Суміш перемішували 2 год при кімнатній температурі, при цьому випадав осад псевдоротаксану, який залишали на 12 год при $5\text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий осад відфільтровували та висушували до сталої ваги при температурі $50\text{ }^\circ\text{C}$. Одержано псевдоротаксан у вигляді білого порошку. Вихід продукту — у межах 70% .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Хімічна будова отриманих сполук була досліджена методами ^1H ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

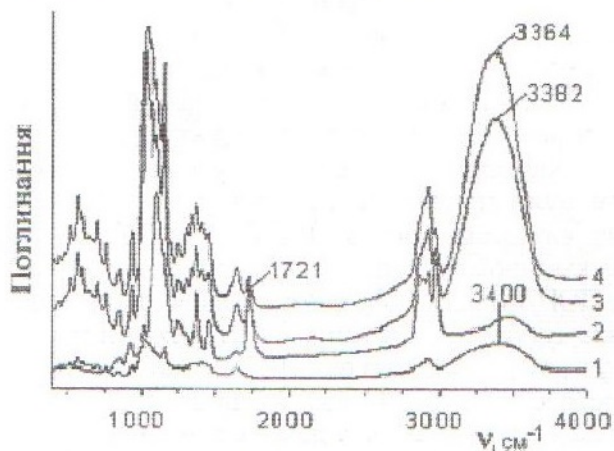


Рис. 2. ІЧ-спектри: β -ЦД (1), ПОПДМ (2), механічна суміш β -ЦД та ПОПДМ (3), псевдоротаксан (4).

В ІЧ-спектрі псевдоротаксану (рис. 2, крива 4) спостерігаються смуги поглинання в області $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця макроциклу β -ЦД. Присутні також смуги, пов'язані з валентними і деформаційними коливаннями CH_3 -, CH_2 -груп алкільного фрагмента ПОПДМ ($2700\text{--}3000$, $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), а також смуга поглинання з $\nu\text{ }1721\text{ см}^{-1}$, яка відповідає C=O естерного фрагмента ПОПДМ. У той же час частоти валентних коливань $\nu\text{ OH}$

β -ІЦД у псевдоротоксані зсуваються до 3364 см^{-1} (для вихідного β -ІЦД вони фіксуються в області 3400 см^{-1} , а для механічної суміші β -ІЦД та ПОПДМ — біля 3382 см^{-1}). Зсув смуг поглинання ν ОН можна пов'язати з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків за участю ОН β -ІЦД.

У спектрі ^1H ЯМР синтезованого псевдоротаксану реєструються сигнали протонів циклодекстринового скелету (σ для H_1) — 4.81 м.ч., сигнали протонів первинних ОН-груп — 4.44 м.ч., вторинних ОН-груп — в області 5.67–5.72 м.ч. Також присутні сигнали протонів CH_3 -груп метакрилату — 1.85 м.ч., CH_3 -груп поліоксипропіленгліколю в області 1.02–1.03 м.ч. У той же час, виходячи з даних ^1H ЯМР-спектроскопії, можна зробити припущення, що відбувається як моно-, так і дизаміщення у поліоксипропіленгліколі та утворюються відповідні продукти.

Методом піролітичної мас-спектрометрії було проведено порівняльні дослідження вихідних сполук (β -ІЦД та ПОПДМ), їх механічної суміші та псевдоротаксану (β -ІЦД з ПОПДМ = 3:1 моль). Встановлено, що в основному термодеструкція β -ІЦД відбувається у вузькому температурному діапазоні (75°C) у межах $250\text{--}325^\circ\text{C}$ з максимальним виділенням значної кількості летких компонентів при 280°C ($J = 167$ відн.од., $n = 64$ од.). Для ПОПДМ леткі компоненти максимально утворюються при 320°C ($J = 134$ відн.од.; $n = 30$ од.). Термограми механічної суміші та псевдоротаксану подібні до термограми β -ІЦД з максимумом при 280°C і майже однаковим показником загального іонного струму (167 відн.од. для β -ІЦД та механічної суміші і 163 відн.од. для псевдоротаксану). Пік загального іонного струму при 320°C на цих термограмах відсутній, що може свідчити про наявність міжмолекулярних зв'язків між молекулами β -ІЦД та ПОПДМ у процесі одержання як суміші цих речовин, так і псевдоротаксану. В таблиці наведено склад 10

Основні іонні фрагменти у мас-спектрах досліджуваних об'єктів ($m/z/I \cdot 10^4$, відн.од.)

Пік спектру	ПОПДМ	ПОПДМ	β -ІЦД	Суміш*	Суміш**
	80°C	320°C	280°C		
1	59 / 0.72	59 / 0.95	18 / 4.40	31 / 3.12	18 / 4.36
2	18 / 0.50	41 / 0.60	60 / 2.25	18 / 2.84	43 / 2.48
3	43 / 0.33	43 / 0.56	44 / 1.93	43 / 2.72	31 / 2.46
4	41 / 0.23	44 / 0.50	43 / 1.61	44 / 1.93	60 / 2.38
5	44 / 0.17	18 / 0.47	31 / 1.52	29 / 1.90	29 / 2.12
6	116 / 0.17	57 / 0.30	57 / 1.33	28 / 1.87	44 / 1.68
7	57 / 0.14	28 / 0.21	29 / 1.32	32 / 1.06	57 / 1.58
8	101 / 0.11	29 / 0.20	73 / 1.16	42 / 0.71	73 / 1.43
9	28 / 0.10	99 / 0.20	28 / 0.94	57 / 0.66	28 / 1.22
10	17 / 0.09	69 / 0.19	17 / 0.73	55 / 0.61	55 / 0.98

* Суміш β -ІЦД з ПОПДМ (3:1), 280°C ; ** суміш псевдоротаксану β -ІЦД з ПОПДМ (3:1), 280°C .

найбільш інтенсивних піків у мас-спектрах досліджуваних об'єктів.

Для мас-спектру ПОПДМ при 280 та 320°C характерна наявність летких продуктів з масовим числом (m/z) 69 (C_3HO_2) та 99 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$), які можна віднести до метакрилатних кінцевих груп, а також летких компонентів з $m/z = 87$ ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$), 101 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$) та 116 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), що утворюються при деструкції оксипропіленового ланцюга. Піки іонних фрагментів із зазначеною вище масою відсутні в мас-спектрі β -ІЦД.

Найбільш інтенсивним іонним фрагментом (ІФ) у мас-спектрі β -ІЦД, знятому при температурі 280°C , є вода ($m/z = 18$), а також леткий компонент з $m/z = 60$ ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$), що утворюються при розриві мономерного — глюкопіранозного кільця (5-й та 6-й атом карбону). Фрагментами глюкопіранозного кільця за відніманням двох або однієї молекули води, відповідно, є леткі продукти з m/z 126 та 144. Піки, що відповідають іонним фрагментам 32 (CH_3OH), 73 ($\text{CH}_3\text{CHONCHON}$), 113 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$), також характерні для мас-спектру β -ІЦД і відсутні у мас-спектрі ПОПДМ.

Слід зазначити, що до ряду 10 найбільш

інтенсивних іонних фрагментів суміші β -ЦД з ПОПДМ входять леткі продукти, які реєструються в мас-спектрах обох речовин. Їх питома інтенсивність вища, ніж у спектрах окремо взятих β -ЦД та ПОПДМ. Водночас у мас-спектрі суміші при 280 °С відсутні піки з високою молекулярною масою (m/z 101, 113, 116, 144), у 6 разів менша інтенсивність піку з масою $m/z=60$ та у 9 разів менша інтенсивність піку з $m/z=73$, що утворюються при деградації глюкопіранозного кільця молекули β -ЦД у положенні 5, 6. Враховуючи зазначене вище, можна припустити, що в результаті сухого розтирання ПОПДМ з β -ЦД між гідроксильними групами β -ЦД у положенні 6 глюкопіранозного кільця та оксипропіленовим ланцюгом ПОПДМ утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки без входження ланцюга ПОПДМ у гідрофобну порожнину β -ЦД.

На відміну від механічної суміші до ряду з 10 найбільш інтенсивних піків псевдоротаксану входять іонні фрагменти, характерні для мас-спектру β -ЦД (табл. 1). Питома інтенсивність ІФ, характерних для глюкопіранозного кільця β -ЦД у положеннях 4, 5, 6 (ІФ з m/z 60, 73, 44, 57, 31 та інш.) вища у псевдоротаксану, ніж у вихідного β -ЦД, а питома інтенсивність ІФ, які можуть бути віднесені до оксипропіленового ланцюга ПОПДМ, навпаки більш низька у псевдоротаксану, ніж у ПОПДМ. Тобто у водному розчині спостерігається зовсім інший механізм взаємодії β -ЦД з ПОПДМ, ніж у випадку механічної суміші цих компонентів, а саме утворення псевдоротаксану за схемою, наведеною на рис. 3.

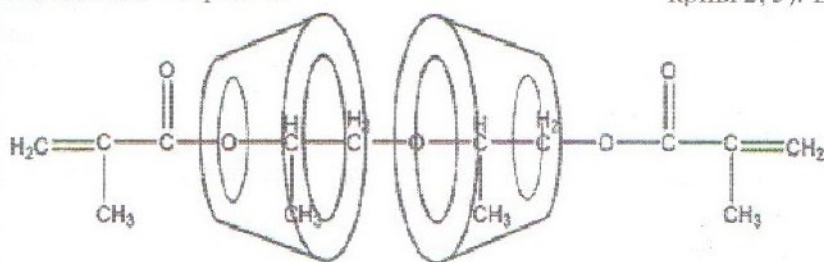


Рис. 3. Структура β -циклодекстринвмісного псевдоротаксану.

Такі результати мас-спектрометричних досліджень добре корелюють з даними досліджень механізму формування комплексів вклю-

чення лінійних молекул з циклодекстринами, наведеними в статті [3].

При порівнянні рентгенівських дифрактограм псевдоротаксану, синтезованого на основі β -ЦД і ПОПДМ (мольне співвідношення 3:1), з механічною сумішшю β -ЦД і ПОПДМ, взятих у такому ж, як і в псевдоротаксані, мольному співвідношенні (рис. 4), встановлено,

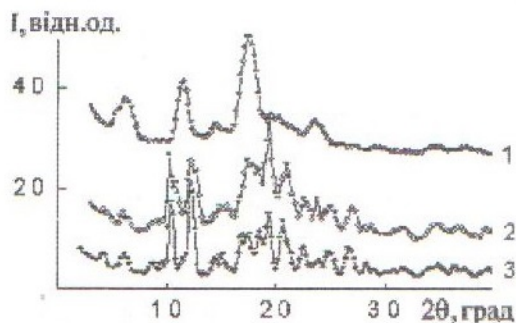


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми псевдоротаксану (1), механічної суміші β -ЦД з ПОПДМ (2) та вихідного β -ЦД (3).

що частково кристалічна структура псевдоротаксану зовсім інша, ніж частково кристалічна структура механічної суміші β -ЦД і ПОПДМ. На це вказує прояв лише кількох синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на рентгенівській дифрактограмі псевдоротаксану, що характеризують його кристалічну структуру, тоді як на рентгенівській дифрактограмі механічної суміші β -ЦД і ПОПДМ можна спостерігати практично всі синглетні і мультиплетні дифракційні максимуми, що характеризують кристалічну структуру вихідного β -ЦД (рис. 4, криві 2, 3). Відносний рівень кристалічності механічної суміші β -ЦД і ПОПДМ, як і вихідного β -ЦД, становить близько 85 %, а псевдоротаксану — приблизно 55 %.

Синтезовані зразки було також досліджено методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Одержані результати опосередковано підтверджують утворення псевдоротаксану. На рис. 5 приведені термограми β -ЦД (крива 1), ПОПДМ (крива 2) та псевдоротаксану (крива 3). На термограмі β -ЦД в області 85 °С при-

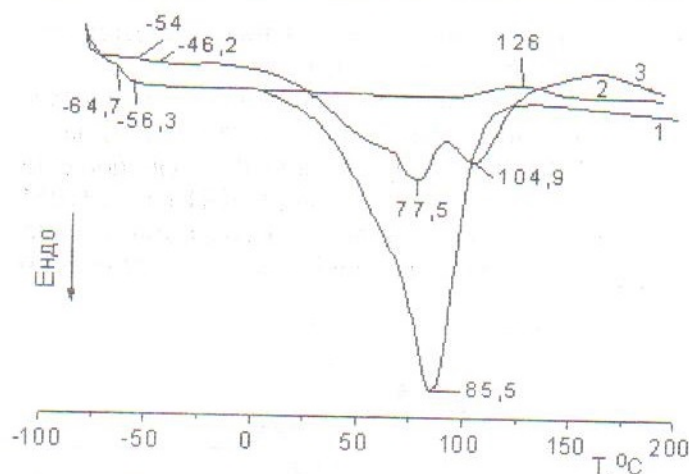


Рис. 5. Калориметричні криві β-ЦД (1), ПОПДМ (2), псевдоротаксану (3).

суттій ендотермічний пік, який відповідає дегідратації β-ЦД. На термограмі ПОПДМ в області від -64 до -56 °C спостерігаються стрибки теплоємності, пов'язані зі склуванням аморфних блоків ПОПДМ. На термограмі псевдоротаксану температура склування (поліоксипропіленових гнучких ланцюгів) зсувається в більш високотемпературну область, порівняно з вихідним ПОПДМ (рис. 5, криві 2, 3). Це, ймовірно, пов'язано зі зміною конформаційного стану ПОПДМ, яка відбувається при включенні його в гідрофобну порожнину β-ЦД, а саме з переходом у гранично витягнуту конформацію. На термограмі проявляються і два широкі піка плавлення з максимумами в області 77.5 та 104.9 °C (для β-ЦД — 85.5 °C), що може бути пов'язано з утворенням псевдоротаксанів з різним числом молекул β-ЦД.

ВИСНОВКИ. Таким чином, одержано псевдоротаксани на основі β-циклодекстрину і молекули-«гостя» — поліоксипропілендиметакрилату та комплексом різних методів (ІЧ- та ЯМР-спектроскопія, ДСК — диференціальна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, піролітична мас-спектрометрія) підтверджено їх структуру. Такі сполуки будуть нами у подальшому використані для синтезу полімерних матриць на основі зшитого поліакриламиду та β-ЦД-вмісного псевдоротаксану для вивчення контрольованого вивільнення деяких лікарських препаратів.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА β-ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩЕГО ПСЕВДОРОТАКСАНА

Л.А.Орел*, Л.В.Кобрина, С.І.Синельников, В.І.Штомпель, В.В.Бойко, С.В.Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

* e-mail: orel-ludmila@mail.ru

Получены псевдоротаксаны на основе β-циклодекстрина и молекулы-«гостя» — полиоксипропилендиметакрилата и комплексом методов (ИК- и ЯМР-спектроскопия, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, пиролитическая масс-спектрометрия) подтверждена их структура. Синтез таких соединений предусматривает дальнейшее их изучение относительно использования для пролонгированного высвобождения некоторых лекарственных препаратов.

Ключевые слова: β-циклодекстрин, псевдоротаксан, химическая структура, свойства, супрамолекулярная химия.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF β-CYCLODEXTRIN-CONTAINING PSEUDOROTAXANE

L.A.Orel*, L.V.Kobrina, S.I.Sinelnikov, V.I.Shtompel, V.V.Boyko, S.V.Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: orel-ludmila@mail.ru

We obtained a pseudorotaxanes based on the β-cyclodextrin and molecule-“guest” — polyoxypolylenedimethacrylate and confirmed their structure by complex of different methods (IR- and NMR-spectroscopy, DSC — differential scanning calorimetry, X-ray analysis, pyrolysis mass spectrometry). The synthesis of these compounds implies their further study as systems for drug release of some objects.

Key words: β-cyclodextrin, pseudorotaxane, chemical structure, properties, supramolecular chemistry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mattia E., Otto S. Supramolecular systems chemistry // Nature Nanotechnology. -2015. -10. -P. 111–119.
2. Harada A., Takashima Y., Yamaguchi H. Cyclodextrin-based supramolecular polymers // Chem. Soc. Rev. -2009. -38. -P. 875–882.

3. Pozuelo J., Mendicuti F., Mattice W. Inclusion complexes of chain molecules with cycloamyloses III. Molecular dynamics simulations of polyrotaxanes formed by poly(propylene glycol) and β -cyclodextrins // *Polymer J.* -1998. -**30**. -P. 479–484.
4. Harada A., Okada M., Li J. et al. Preparation and characterization of inclusion complexes of poly(propylene glycol) with cyclodextrins // *Macromolecules*. -1995. -**28**. -P. 8406–8411.
5. Harada A., Kamachi M. Complex formation between cyclodextrin and poly(propylene glycol) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1990. -**19**. -P. 1322–1323.
6. Harada A., Li J., Kamachi M. Preparation and properties of inclusion complexes poly(ethylene glycol) with α -cyclodextrins // *Macromolecules*. -1993. -**26**. -P. 5698–5703.
7. Harada A., Li J., Kamachi M. Double-stranded inclusion complexes of cyclodextrin threaded on poly(ethylene glycol) // *Nature*. -1994. -**370**. -P. 126–128.
8. Harada A., Li J., Kamachi M. Preparation and characterization of a polyrotaxane consisting of monodisperse poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrins // *J. Amer. Chem. Soc.* -1994. -**116**. -P. 3192–3196.
9. Панова И.Г., Топчиева И.Н. Ротахсаны и полиротахсаны. Синтез и супрамолекулярные устройства на их основе // *Успехи химии*. -2001. -**70**, № 1. -P. 28–51.
10. Wenz G., Han B.H., Muller A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes // *Chem. Rev.* -2006. -**106**. -P. 782–817.
11. Масанов А.Ю. Химия за пределами полимеров // *Химия и жизнь*. -2006. -№ 9. -С. 24–27.
12. Zheng Y., Wyman I. Supramolecular nanostructures based on cyclodextrin and poly(ethylene oxide): syntheses, structural characterizations and applications for drug delivery // *Polymers*. -2016. -**8**. -P. 190–198.
2. Harada A., Takashima Y., Yamaguchi H. Cyclodextrin-based supramolecular polymers. *Chem. Soc. Review*. 2009. **38**: 875.
3. Pozuelo J., Mendicuti F., Mattice W. Inclusion complexes of chain molecules with cycloamyloses III. Molecular dynamics simulations of polyrotaxanes formed by poly(propylene glycol) and β -cyclodextrins. *Polymer Journal*. 1998. **30**: 479.
4. Harada A., Okada M., Li J., Kamachi M. Preparation and characterization of inclusion complexes of poly(propylene glycol) with cyclodextrins. *Macromolecules*. 1995. **28**: 8406.
5. Harada A., Kamachi M. Complex formation between cyclodextrin and poly(propylene glycol). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1990. **19**: 1322.
6. Harada A., Li J., Kamachi M. Preparation and properties of inclusion complexes poly(ethylene glycol) with α -cyclodextrins. *Macromolecules*. 1993. **26**: 5698.
7. Harada A., Li J., Kamachi M. Double-stranded inclusion complexes of cyclodextrin threaded on poly(ethylene glycol). *Nature*. 1994. **370**: 126.
8. Harada A., Li J., Kamachi M. Preparation and characterization of a polyrotaxane consisting of monodisperse poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrins. *Journal of the American Chemical Society*. 1994. **116**: 3192.
9. Panova I.G., Topchieva I.N. Rotaxanes and polyrotaxanes. Their synthesis and the supramolecular devices based on them. *Russian Chemical Reviews*. 2001. **70**(1): 28. [in Russian].
10. Wenz G., Han B.H., Muller A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes. *Chem. Reviews*. 2006. **106**: 782.
11. Massanov A.Y. Chemistry outside polymers. *Chemistry and Life*. 2006. **9**: 24. [in Russian].
12. Zheng Y., Wyman I. Supramolecular nanostructures based on cyclodextrin and poly(ethylene oxide): syntheses, structural characterizations and applications for drug delivery. *Polymers*. 2016. **8**: 190.
1. Mattia E., Otto S. Supramolecular systems chemistry. *Nature Nanotechnology*. 2015. **10**: 111.

REFERENCES

Надійшла 13.03.2017

УДК 541.122:541.132:547.288.4

И.В.Капитанов^{1,2*}, А.А.Сердюк^{1,2}, А.Е.Шумейко^{1,3}, Т.М.Прокопьева¹, А.Ф.Попов¹

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

¹ Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина

² Центр передового опыта в области зеленой химии Европейского исследовательского пространства, Отделение химии и биотехнологии, Таллинский технический университет, Академия тээ, 15, Таллинн, 12618, Эстония

³ Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

* e-mail: ivkapitanov@gmail.com

Проанализировано изменение кислотно-основных свойств в серии пиридиниевых, имидазольных и тетраалкиламмониевых функционализированных ПАВ в зависимости от структуры этих соединений и состава сомицеллярных систем на их основе. Установлены закономерности, которые позволяют обеспечить направленность модификации структуры и состава мицеллярных систем при создании рН-чувствительных агрегатов на основе ПАВ такого типа.

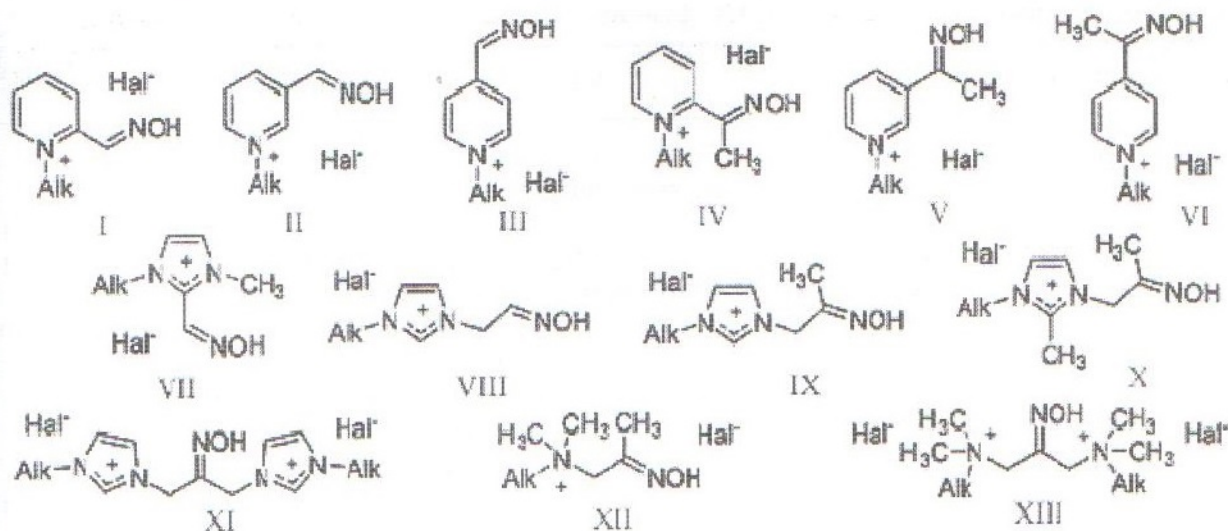
Ключевые слова: оксимы, функционализированные ПАВ, кислотно-основные свойства, мицеллярные системы.

ВВЕДЕНИЕ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — популярные молекулярные строительные блоки, использующиеся при создании супрамолекулярных ансамблей [1–3]. Благодаря способности молекул ПАВ к самоассоциации, как в полярных так и в неполярных средах [1, 2], а также наличию широких возможностей для проведения ковалентной и нековалентной модификации [1, 3, 4], они применяются в качестве универсальной платформы при решении широкого круга задач (молекулярного распознавания [5], инкапсулирования и доставки лекарственных препаратов [1], создании энзимоподобных эстеролитических систем [1, 3, 6, 7] и др.). Одним из перспективных направлений в супрамолекулярной химии ПАВ является разработка рН-чувствительных систем на основе функционализированных детергентов, способных изменять свои свойства (размеры образуемых агрегатов, сольватизационную емкость, поверхностную активность и др.) при изменении кислотности среды [1, 3, 7]. При этом большое значение имеет способность компонентов системы участво-

вать в кислотно-основных равновесиях, за счет которых и обеспечивается их рН-чувствительность [3, 7]. Именно такими свойствами и обладают ПАВ, функционализированные оксимными группами [3, 6, 7]. Критически важным параметром для функционализированных ПАВ, которые предполагается использовать при создании рН-чувствительных систем, является pK_a их функциональной группы, что и определяет тот диапазон рН среды, при котором может быть использована данная система.

Цель настоящей работы — проанализировать кислотно-основные свойства серии пиридиниевых (I–VI), имидазольных (VII–XI) и тетраалкиламмониевых (XII, XIII) ПАВ, функционализированных оксимными группами, и установить закономерности их изменения, что позволит в дальнейшем при создании рН-чувствительных агрегатов проводить направленную модификацию структуры и состава мицеллярных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. При сравнительном анализе для ряда систем использованы значения pK_a , полученные нами ранее



[6–19], а для других они были определены в рамках настоящей работы. Методики определения величин pK_a потенциометрическим (п) и спектрофотометрическим (сп) методами детально описаны в работе [20], а кинетическим (кин) — в [6, 7]. Условия проведения экспериментов приведены в таблице. Математическая обработка экспериментальных данных осуществлялась в рамках стандартных процедур [6, 7, 20].

Методики синтеза соединений I–XIII приведены в работах [6–19]. Состав, структура и чистота полученных соединений были подтверждены данными ЯМР-спектроскопии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа.

Органические реактивы производства фирмы Sigma-Aldrich с чистотой не менее 99 % использовали без дополнительной очистки. Неорганические реактивы квалификации ч.д.а. и ос.ч. также дополнительно не очищали. ЦТАБ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) перекристаллизовывали из смеси ацетон–метанол. Для приготовления растворов применяли бидистиллированную воду.

Все спектрофотометрические измерения были выполнены на приборе Genesys 10 S UV-Vis (Thermo Electron Corp.). Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744 (Швейцария). При проведении экспериментов температуру поддерживали в пределах 25.0 ± 0.5 °C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Величина pK_a оксимной группы функционализированных ПАВ определяется, с одной стороны, стру-

ктурой самого ПАВ (положением оксимной группы в молекуле детергента, наличием донорных/акцепторных заместителей, природой катионного центра, наличием/отсутствием сопряжения между катионным центром и оксимной группой, длиной алкильной цепи), с другой — составом мицеллярной системы (наличием/отсутствием содетергента, соотношением компонентов в сомицеллах). Выбор объектов исследования позволяет последовательно проанализировать роль каждого из этих факторов при определении pK_a .

Влияние положения функционального фрагмента в головной группе ПАВ на его кислотно-основные свойства. Если рассматривать изменения в величинах pK_a оксимной группы, происходящие при варьировании положения замещения в пиридиновых ПАВ I–VI, то они вполне закономерно [8, 21] соответствуют изменениям в эффективности передачи электронных эффектов с заместителей в 2-, 3- и 4-положениях пиридинового ядра на положительно заряженный атом азота: значения pK_a изменяются в направлении (3) > (4) $\geq$ (2), причем величина падения при переходе от (3) к (2) составляет 0.7–1.5 ед pK_a . Данные тенденции являются справедливыми как для немиллообразующих метильных аналогов (Alk = CH₃), так и для ПАВ (Alk = C₁₆H₃₃) (таблица).

Возможность передачи электронных эффектов с функциональной группы на положительно заряженное гетероциклическое ядро

Кислотно-основные свойства (pK_a) ПАВ, функционализированных оксимной группой (25 °C)

ПАВ	Alk	Hal ⁻	pK_a	χ	Метод и условия определения	Литература
I	CH ₃	Г ⁻	8.04	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	[8]
	C ₁₆ H ₃₃	Br ⁻	7.21	0.25	(сп); [ФД] = 0.125 мМ; [ЦТАБ] = 0.325 мМ	[8]
II	CH ₃	Г ⁻	9.51	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	[7–9]
	C ₁₆ H ₃₃	Br ⁻	8.68	0.25	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 0.75 мМ	[7–9]
III	CH ₃	Г ⁻	8.9	0.5	(кин); [ФД] = 3.0 мМ; [ЦТАБ] = 3.0 мМ (НФДЭФ)	[7,8,10]
			8.61	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
			7.92	0.25	(сп); [ФД] = 0.125 мМ; [ЦТАБ] = 0.325 мМ	
IV	CH ₃	Г ⁻	7.90	0.25	(кин); [ФД] = 1.5 мМ; [ЦТАБ] = 10.5 мМ (НФДЭФС)	[7,8,10]
			9.25	—	(сп); [ОxH] = 0.1 мМ	
V	CH ₃	Г ⁻	8.57	0.125	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 1.75 мМ	[8]
			10.01	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
VI	C ₁₂ H ₂₅	Br ⁻	10.06	—	(сп); [ОxH] = 0.1 мМ	[8,11]
			9.89	0.25	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 4.75 мМ	
			9.93	0.05	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 0.75 мМ	
			10.5	1.0	(кин); [ФД] = 16.8 мМ (НФДЭФ)	
			9.60	0.05	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 4.75 мМ	
			9.78	0.25	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 0.75 мМ	
			10.3	0.5	(кин); [ФД] = 3.02 мМ; [ЦТАБ] = 3.02 мМ (НФДЭФ)	
			10.3	0.75	(кин); [ФД] = 6.41 мМ; [ЦТАБ] = 2.14 мМ (НФДЭФ)	
			9.63	0.05	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 4.75 мМ	
			9.63	0.25	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 0.75 мМ	
VII	CH ₃	Г ⁻	9.70	0.125	(кин); [ФД] = 0.82 мМ; [ЦТАБ] = 5.80 мМ (НФДЭФ)	[7,8,10]
			9.57	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
			8.51	0.25	(сп); [ФД] = 0.25 мМ; [ЦТАБ] = 0.75 мМ	
			8.80	0.125	(кин); [ФД] = 0.75 мМ; [ЦТАБ] = 5.25 мМ (НФДЭФС)	
VIII	C ₁₆ H ₃₃	Br ⁻	8.80	0.25	(кин); [ФД] = 1.5 мМ; [ЦТАБ] = 4.5 мМ (НФДЭФС)	[12–14]
			8.32	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
			8.35	—	(сп); [ОxH] = 0.1 мМ	
			8.34	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
			8.38	—	(сп); [ОxH] = 0.1 мМ	
			8.48	1.0	(сп); [ФД] = 0.1 мМ	
			7.93	0.1	(сп); [ФД] = 0.1 мМ; [ЦТАБ] = 0.9 мМ	
			8.40	1.0	(кин); [ФД] = 10 мМ (НФДЭФ)	
			7.80	0.125	(кин); [ФД] = 1.25 мМ; [ЦТАБ] = 8.75 мМ (НФДЭФ)	
			8.53	1.0	(сп); [ФД] = 0.025 мМ	
IX	CH ₃	Cl ⁻	7.77	0.1	(сп); [ФД] = 0.1 мМ; [ЦТАБ] = 0.9 мМ	[13]
			8.49	1.0	(кин); [ФД] = 10 мМ (НФДЭФ)	
			7.80	0.125	(кин); [ФД] = 1.25 мМ; [ЦТАБ] = 8.75 мМ (НФДЭФ)	
			7.74	0.1	(сп); [ФД] = 0.1 мМ; [ЦТАБ] = 0.9 мМ	
			7.80	0.125	(кин); [ФД] = 1.25 мМ; [ЦТАБ] = 8.75 мМ (НФДЭФ)	
			10.20	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
X	C ₁₆ H ₃₃	Cl ⁻	10.10	—	(кин); [ОxH] = 10 мМ (НФДЭФС)	[15]
			9.94	1.0	(сп); [ФД] = 0.1 мМ	
XI	CH ₃	Cl ⁻	10.67	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	[6,7,16]

ПАВ	Alk	Hal ⁻	pK _a	χ	Метод и условия определения	Литература
IX	C ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻	10.50	1.0	(сп); [ФД] = 0.5 мМ	[7,16–19]
			10.29	0.125	(сп); [ФД] = 0.5 мМ; [ЦТАБ] = 3.5 мМ	
			10.1	1.0	(кин); [ФД] = 26 мМ (НФТС)	
	C ₁₄ H ₂₉	Cl ⁻	10.60	1.0	(сп); [ФД] = 0.5 мМ	[7,16,17]
			10.37	0.125	(сп); [ФД] = 0.5 мМ; [ЦТАБ] = 3.5 мМ	
			10.2	1.0	(кин); [ФД] = 20 мМ (НФДЭФ)	
X	C ₁₆ H ₃₃	Cl ⁻	10.70	1.0	(сп); [ФД] = 0.1 мМ	[7,16,17]
			10.45	0.125	(сп); [ФД] = 0.5 мМ; [ЦТАБ] = 3.5 мМ	
			10.60	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	
	CH ₃	Cl ⁻	10.8	—	(кин); [ОxH] = 10 мМ (НФДЭФ)	[9]
			10.62	1.0	(сп); [ФД] = 0.1 мМ	
			10.6	1.0	(кин); [ФД] = 10 мМ (НФДЭФ)	
XI	C ₁₆ H ₃₃	Cl ⁻	9.0	—	(п); [ОxH] = 10 мМ	[17,18]
			9.2	—	(сп); [ОxH] = 0.1 мМ	
			8.9	1.0	(сп); [ФД] = 0.12 мМ	
	C ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻	8.9	0.125	(сп); [ФД] = 0.12 мМ; [ЦТАБ] = 0.84 мМ	[17–19]
			8.8	1.0	(кин); [ФД] = 10.3 мМ (НФТС)	
			8.8	1.0	(сп); [ФД] = 0.12 мМ	
	C ₁₄ H ₂₉	Cl ⁻	8.9	0.125	(сп); [ФД] = 0.12 мМ; [ЦТАБ] = 0.84 мМ	[18]
			8.9	1.0	(кин); [ФД] = 5.1 мМ (НФТС)	
			8.9	1.0	(сп); [ФД] = 0.12 мМ	
	C ₁₆ H ₃₃	Cl ⁻	8.7	0.125	(сп); [ФД] = 0.12 мМ; [ЦТАБ] = 0.84 мМ	[18]
			9.0	1.0	(кин); [ФД] = 2.8 мМ (НФТС)	
			9.0	1.0	(сп); [ФД] = 0.15 мМ	
XII	C ₁₂ H ₂₅	Br ⁻	10.15	1.0	(сп); [ФД] = 0.15 мМ; [ЦТАБ] = 1.05 мМ	[19]
			10.23	0.125	(сп); [ФД] = 0.15 мМ	
			10.25	1.0	(сп); [ФД] = 0.15 мМ	
	C ₁₄ H ₂₉	Br ⁻	10.21	0.125	(сп); [ФД] = 0.15 мМ; [ЦТАБ] = 1.05 мМ	—
			10.15	1.0	(сп); [ФД] = 0.15 мМ	
			10.33	0.125	(сп); [ФД] = 0.15 мМ; [ЦТАБ] = 1.05 мМ	
XIII	C ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻	9.44	1.0	(сп); [ФД] = 0.15 мМ	[19]
			9.49	0.125	(сп); [ФД] = 0.15 мМ; [ЦТАБ] = 1.05 мМ	
			9.2	0.25	(кин); [ФД] = 3.95 мМ; [ЦТАБ] = 11.85 мМ (НФДЭФС)	

Примечания. Кислотно-основные свойства ПАВ I–XIII (Alk = C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃) изучали в 0.01 М боратном буферном растворе, а их немилцеллообразующих аналогов (Alk = CH₃, C₂H₅) — в 1 М KCl. Величина χ соответствует мольной доле функционализированного ПАВ в смеси с ЦТАБ. Погрешность методов (п) и (сп) составляла ± 0.06, а (кин) — ± 0.1 ед pK_a; для соединений типа XI погрешность (сп) — ± 0.1 ед pK_a. При определении величин pK_a исследуемых соединений кинетическим методом анализировали зависимость наблюдаемых констант скорости расщепления модельных субстратов (НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС) от pH среды. НФДЭФС — 4-нитрофенилдиэтилфосфонат, НФДЭФ — 4-нитрофенилдиэтилфосфат, НФТС — 4-нитрофенил-4-толуолсульфонат. [ОxH] — концентрация метильного аналога функционализированного ПАВ; [ФД] — концентрация функционализированного детергента (ПАВ).

по эффекту сопряжения имеет достаточно большое значение для снижения величины pK_a функционального фрагмента. Значение pK_a

соединений типа VII (как для CH₃, так и для C₁₆H₃₃ производных) из-за более высокой эффективности передачи электронной плотности

ти с оксимного фрагмента на катион имидазолия приблизительно на 2 ед pK_a ниже (таблица), чем у соединений типа VIII, у которых функциональная группа с ним не сопряжена.

Влияние донорных и акцепторных заместителей на кислотность функционального фрагмента ПАВ. При замене атома водорода в оксимной группе (структуры I–III, VII) на метил (IV–VI, IX) происходит увеличение pK_a соответствующих соединений на 0.5–1.4 ед, причем наибольшее увеличение наблюдается в случае 2-замещенных пиридиниевых производных, после введения еще одной метильной группы в имидазольное ядро (детергент X) существенных изменений в кислотности не наблюдается (ср. изменения pK_a в ряду соединений VIII–IX–X) (таблица).

Введение акцепторных заместителей в непосредственной близости от оксимной группы (переход от соединений типа IX, XII к димерным ПАВ XI, XIII) приводит к снижению основности — у XI по сравнению с IX pK_a ниже на 1.6 ед, а у XII по сравнению с XIII — на 0.7 ед.

Влияние природы катионного центра в структуре молекулы ПАВ на величину pK_a оксимной группы. Для определения влияния природы катионного центра в структуре молекулы ПАВ на величину pK_a функционального фрагмента целесообразно рассматривать близкие структурные аналоги, отличающиеся между собой катионным центром. Таковыми при сравнении пиридиниевых и имидазольных ПАВ следует считать соединения I и VII, а имидазольных и аммониевых — соединения IX, XI и XII, XIII соответственно.

Если сравнивать имидазольный (VII) и пиридиниевый (I) катионы, то последний обеспечивает приблизительно на 0.3–0.5 ед pK_a меньшую основность оксимной группы. По всей видимости, это является отражением того, что имидазол по сравнению с пиридином является π -избыточным гетероциклом [21]. В случае катионов имидазолия и аммония ситуация несколько более сложная. У мономерных ПАВ IX и XII аммониевый катионный центр обеспечивает меньшее значение pK_a оксимной группы (на 0.35 ед pK_a ; ср. данные для IX и XII в таблице) за счет локализации положительно-

го заряда на атоме азота (в то время как для имидазольного катиона положительный заряд делокализован [21]). У димерных ПАВ XI и XIII ситуация является противоположной. Эффект от введения второго катионного центра в случае имидазоль-катиона составляет, как уже упоминалось выше, 1.6 ед pK_a , а в случае второго аммониевого центра — лишь 0.7 ед (таблица). Такая тенденция является достаточно неожиданной, что позволяет связать наблюдаемые изменения не только с электронными эффектами заместителей в рассматриваемых молекулах, но и с особенностями взаимной ориентации фрагментов молекулы в пространстве [17–19].

Влияние длины алкильных заместителей в молекулах ПАВ и состава сомицеллярных систем на их основе на величину pK_a оксимного фрагмента. При изменении длины гидрофобной алкильной цепи поведение ПАВ, имеющих функциональную группу, находящуюся в сопряжении с катионным центром (соединения V и VII), отличается от поведения ПАВ, в которых функциональная группа с катионным центром не сопряжена (соединения IX, XI, XII). В случае ПАВ IX, XI, XII при варьировании длины алкильного заместителя изменения в кислотности оксимной группы невелики и в основном перекрываются в пределах погрешности эксперимента. Также следует отметить, что для этих соединений при переходе от индивидуальных мицелл к сомицеллярным системам с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) кислотно-основные свойства либо практически не меняются (pK_a ПАВ XI, XII в различных условиях), либо незначительно уменьшаются (~ 0.2 ед pK_a для ПАВ типа IX) (таблица). В случае ПАВ, у которых функциональная группа сопряжена с катионным центром (ПАВ типа V и VII), ситуация несколько иная: без содетергента изменение длины алкильного заместителя практически не сказывается на величине pK_a функциональной группы (ср. значения pK_a для соединений типа VII при $\chi = 1:0$), в сомицеллах же с ЦТАБ прослеживается зависимость pK_a оксимной группы от длины алкильного заместителя — рост алкильной цепи приводит к падению значений

pK_a , причем падение достигает 0.6 ед (pK_a ПАВ типа V и VII при $\chi < 1.0$) (таблица).

Как отмечалось нами ранее [13], изменение электронных эффектов алкильных заместителей в молекулах ПАВ при изменении их длины не может стать причиной существенного изменения величин pK_a функциональной группы. Определяющим в данном случае является эффект изменения микроокружения, который связан с наличием содетергента (катионного ПАВ ЦТАБ). При низкой доле функционализированного ПАВ заряд поверхности мицеллы в основном формируется за счет ЦТАБ и вследствие этого является положительным. Положительный заряд поверхности должен способствовать диссоциации функционализированного ПАВ, поскольку образующийся в результате формально электронейтральный цвиттер-ион будет меньше выталкиваться с поверхности мицеллы.

В случае ПАВ, у которых функциональная группа находится в сопряжении с катионным центром (соединения V и VII) диссоциация позволяет частично скомпенсировать положительный заряд за счет смещения отрицательного заряда с оксимат-иона на ароматическое ядро и далее на положительно заряженный атом азота. Для ПАВ IX, XI и XII такой перенос невозможен. Положительный и отрицательный заряды в этих соединениях остаются разделенными, и диссоциация функциональной группы практически не меняет заряд катионного центра. Данное отличие находит свое отражение в различном поведении ПАВ V, VII и IX, XI, XII в сомицеллах с ЦТАБ.

Зависимость величин pK_a от длины алкильного заместителя ПАВ V, VII в сомицеллах с ЦТАБ можно объяснить следующим образом. Встраивание молекул функционализированных ПАВ в мицеллы ЦТАБ является результатом действия двух разнонаправленных факторов: первый, являющийся движущей силой процесса мицеллообразования [2], заключается в гидрофобном взаимодействии длинных алкильных заместителей; второй, также влияющий на процесс образования смешанных мицелл, — во взаимном отталкивании одноименно заряженных головных групп. Баланс меж-

ду этими двумя факторами определяет глубину погружения головной группы функционализированного ПАВ в поверхностный слой мицеллы ЦТАБ и, как следствие, степень влияния заряда поверхности на диссоциацию функциональной группы. ПАВ с более длинным алкильным заместителем несколько более глубоко погружен в поверхностный слой мицелл ЦТАБ, и, соответственно, в этом случае, содействие заряда поверхности процессу диссоциации больше.

У ПАВ IX, XI и XII катионный центр и функциональная группа не только не сопряжены, но и разнесены на достаточно большое расстояние, поэтому для этих соединений влияние эффекта положительного заряда мицеллярной поверхности сомицелл практически не проявляется (ср. величины pK_a для этих соединений при $\chi < 1.0$ и $\chi = 1.0$) (таблица).

Особенности проявления кислотно-основных свойств функционализированных ПАВ в реакциях расщепления сложных эфиров. Одним из возможных областей применения ПАВ, функционализированных оксимными группами, является использование их в системах для расщепления токсичных эфиров кислот фосфора и серы [3, 4, 7]. При создании подобных систем кислотно-основные свойства имеют принципиально большое значение [3]. Определенные физико-химическими методами (спектрофотометрия, потенциометрическое титрование) величины pK_a в подавляющем большинстве случаев совпадают с величинами pK_a , полученными из анализа кинетических профилей расщепления соответствующих субстратов (таблица). Однако для ряда систем наблюдаются некоторые несоответствия. Так, для систем на основе ПАВ V отличия в величинах pK_a составляют ~0.5 ед, а на основе ПАВ IX и XIII — ~0.2 ед. Это означает, что в случае усложнения системы (при введении новых компонентов, например, ацилсодержащего субстрата) возможно появление дополнительных факторов, помимо рассмотренных выше, влияющих на положение протолитических равновесий.

ВЫВОДЫ. Проведенный анализ изменения кислотно-основных свойств функционализированных ПАВ в зависимости от структуры и состава сомицеллярных систем на их основе

создает базис для направленной модификации рН-чувствительных мицеллярных систем. При дизайне новых типов детергентов, содержащих в молекулах оксимные группы, выбор элементов структуры ПАВ (алкильных заместителей, катионного центра, донорных либо акцепторных заместителей и др.) и состава сомицелл может опираться на закономерности, установленные в рамках настоящей работы. Это позволит прогнозировать ожидаемую величину pK_a и, соответственно, заранее определять диапазон значений рН, при котором синтезируемое ПАВ будет депротонироваться.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПАВ В МІЦЕЛЯРНИХ СИСТЕМАХ

І.В.Капітанов^{1,2*}, Г.О.Сердюк^{1,2}, О.Є.Шумейко^{1,3}, Т.М.Прокоп'єва¹, А.Ф.Попов¹

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

² Центр передового досвіду з зеленої хімії Європейського дослідницького простору, Відділення хімії та біотехнології, Талліннський технічний університет, Академія тее, 15, Таллінн, 12618, Естонія

³ Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна, * e-mail: ivkapitanov@gmail.com

Проаналізовано змінення кислотно-основних властивостей в серії піридинієвих, імідазолієвих та тетраалкіламонієвих функціоналізованих ПАВ в залежності від структури цих сполук і складу сомицеллярних систем на їх основі. Встановлено закономірності, які дозволяють забезпечити спрямовану модифікацію структури і складу мицеллярних систем при створенні рН-чутливих агрегатів на основі ПАВ такого типу.

Ключові слова: оксими, функціоналізовані ПАВ, кислотно-основні властивості, мицеллярні системи.

ACID-BASE PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED SURFACTANTS IN MICELLAR SYSTEMS

I.V.Kapitanov^{1,2*}, A.A.Serdyuk^{1,2}, A.E.Shumeiko^{1,3}, T.M.Prokop'eva¹, A.F.Popov¹

¹ L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkovskoe shosse Str.,

Kiev, 02160, Ukraine

² ERA Chair of Green Chemistry, Department of Chemistry and Biotechnology, School of Science, Tallinn University of Technology, 15 Akadeemia tee, Tallinn, 12618, Estonia

³ Institute of Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanskaya Str., Kiev, 02660, Ukraine

* e-mail: ivkapitanov@gmail.com

Changes of the acid-base properties in series of pyridinium, imidazolium, and tetraalkylammonium functionalized surfactants were analyzed. The relation between surfactant structure, composition of micellar systems based on these compounds and the acid-base properties of investigated system were determined. The obtained regularities will help to design the pH-responsive systems based on these type of surfactants.

Keywords: oximes, functionalized surfactants, acid-base properties, micellar systems.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zakharova L.Ya., Kashapov R.R., Pashirova T.N. et al. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties // Mendeleev Commun. -2016. -**26**, № 6. -P. 457-468.
2. Handbook of applied surface and colloid chemistry / Ed. Holmberg K. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
3. Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A.K. et al. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates // J. Mol. Liq. -2015. -**208**. -P. 237-252.
4. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxins // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1381-1397.
5. Savsunenko O., Matondo H., Franceschi-Messant S. et al. Functionalized vesicles based on amphiphilic boronic acids: a system for recognizing biologically important polyols // Langmuir. -2013. -**29**, № 10. -P. 3207-3213.
6. Simanenko Yu.S., Karpichev E.A., Prokop'eva T.M. et al. Functional detergents containing an imidazole ring and typical fragments of α -nucleophiles underlying micellar systems for cleavage of esters of phosphorus acids // Russ. J. Org. Chem. -2004. -**40**, № 2. -P. 206-218.
7. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Turovskaya M.K. et al. Reactivity of micellar systems based on super-nucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer // Ibid. -2012. -**48**, № 5. -P. 651-662.
8. Капитанов И.В. Закономерности изменения кис-

- лотно-основных свойств производных гидроксил-амина, содержащих в своей структуре пиридиновый (пиридиниевый) фрагмент // Наук. праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія. -2014. -22, № 1. -С. 89–97.
9. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E. et al. Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions // Theor. and Experim. Chem. -2008. -44, № 2. -P. 93–100.
10. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E. et al. Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an α -nucleophile fragment in the head group // Ibid. -2008. -44, № 5. -P. 292–299.
11. Turovskaya M.K., Kapitanov I.V., Belousova I.A. et al. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinoethyl)pyridinium halides in acyl group transfers // Ibid. -2011. -47, № 1. -P. 21–29.
12. Popov A.F., Kapitanov I.V., Orlov M.A. et al. 1-Methyl-3-hexadecyl-2-(oximinomethyl)imidazolium bromide as a new highly efficient, low-basicity reagent for the decomposition of acyl-containing ecotoxicants // Theor. and Experim. Chem. -2010. -46, № 5. -P. 309–316.
13. Kapitanov I.V. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl)imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate // Ibid. -2011. -47, № 5. -P. 317–323.
14. Kapitanov I.V., Abakumov A.A., Serdyuk A.A. Identification of products in the reaction of 2-[(hydroxyimino)methyl]-1,3-dimethylimidazolium iodide with diethyl 4-nitrophenyl phosphate in alkaline medium // Russ. J. Org. Chem. -2015. -51, № 10. -P. 1368–1375.
15. Turovskaya M.K., Prokop'eva T.M., Karpichev E.A. et al. Nucleophilicity of functional surface active substances in the transfer of phosphoryl groups // Theor. and Experim. Chem. -2006. -42, № 5. -P. 295–302.
16. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E. et al. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants // Ibid. -2010. -46, № 4. -P. 225–232.
17. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E. et al. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: I. Reactivity of a hydroxyimino derivative of gemini imidazolium surfactant // Russ. J. Org. Chem. -2013. -49, № 9. -P. 1291–1299.
18. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E. et al. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants // Ibid. -2014. -50, № 5. -P. 693–703.
19. Prokop'eva T.M., Kapitanov I.V., Belousova I.A. et al. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: III. Reactivity of mixed micellar systems based on tetraalkylammonium and imidazolium surfactants // Ibid. -2015. -51, № 8. -P. 1083–1090.
20. Albert A., Serjeant E.P. The determination of ionization constants: a laboratory manual. 3rd ed. -London; New York: Springer, 1984.
21. Smith M.B., March J. March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure. 5th ed. -New York; Chichester; Weinheim: John Wiley & Sons Ltd., 2001.

REFERENCES

1. Zakharova L.Ya., Kashapov R.R., Pashirova T.N., Mirgorodskaya A.B., Sinyashin O.G. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties. *Mendelev Commun.* 2016. 26 (6): 457.
2. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. Ed. Holmberg K. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001).
3. Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A.K., Kuca K., Ghosh K.K. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *J. Mol. Liq.* 2015. 208: 237.
4. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants. *Pure Appl. Chem.* 2008. 80 (7): 1381.
5. Savsunenko O., Matondo H., Franceschi-Messant S., Perez E., Popov A.F., Rico-Lattes I., Lattes A., Karpichev Ye. Functionalized vesicles based on amphiphilic boronic acids: a system for recognizing biologically important polyols. *Langmuir*. 2013. 29 (10): 3207.
6. Simanenko Yu.S., Karpichev E.A., Prokop'eva T.M., Lattes A., Popov A.F., Savelova V.A., Belousova I.A. Functional detergents containing an imidazole ring and typical fragments of α -nucleophiles underlying micellar systems for cleavage of esters of phosphorus acids. *Russ. J. Org. Chem.* 2004. 40 (2): 206.
7. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Turovskaya M.K., Karpichev E.A., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer. *Russ. J. Org. Chem.* 2012. 48 (5): 651.
8. Kapitanov I.V. Regularities in changes of acid-base properties of the hydroxylamine derivatives containing in their structure pyridine (pyridinium) fragment. *The Bulletin of DonNTU. Series: Chemistry and Chemical Technology*. 2014. 1 (22): 89. [in Russian].

9. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E., Turovskaya M.K., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions. *Theor. and Experim. Chem.* 2008. **44** (2): 93.
10. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E., Mikhailov V.A., Razumova N.G., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an α -nucleophile fragment in the head group. *Theor. and Experim. Chem.* 2008. **44** (5): 292.
11. Turovskaya M.K., Kapitanov I.V., Belousova I.A., Tuchinskaya K.K., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Razumova N.G., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinomethyl)pyridinium halides in acyl group transfers. *Theor. and Experim. Chem.* 2011. **47** (1): 21.
12. Popov A.F., Kapitanov I.V., Orlov M.A., Belousova I.A., Tuchinskaya K.K., Prokop'eva T.M. 1-Methyl-3-hexadecyl-2-(oximinomethyl)imidazolium bromide as a new highly efficient, low-basicity reagent for the decomposition of acyl-containing ecotoxicants. *Theor. and Experim. Chem.* 2010. **46** (5): 309.
13. Kapitanov I.V. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl)imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate. *Theor. and Experim. Chem.* 2011. **47** (5): 317.
14. Kapitanov I.V., Abakumov A.A., Serdyuk A.A. Identification of products in the reaction of 2-[(hydroxyimino)methyl]-1,3-dimethylimidazolium iodide with diethyl 4-nitrophenyl phosphate in alkaline medium. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. **51** (10): 1368.
15. Turovskaya M.K., Prokop'eva T.M., Karpichev E.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Savelova V.A., Kapitanov I.V., Popov A.F. Nucleophilicity of functional surface active substances in the transfer of phosphoryl groups. *Theor. and Experim. Chem.* 2006. **42** (5): 295.
16. Belousova I.A., Kapitanov I.V., Shumeiko A.E., Anikeev A.V., Turovskaya M.K., Zubareva T.M., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants. *Theor. and Experim. Chem.* 2010. **46** (4): 225.
17. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: I. Reactivity of a hydroxyimino derivative of gemini imidazolium surfactant. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. **49** (9): 1291.
18. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Prokop'eva T.M., Popov A.F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. **50** (5): 693.
19. Prokop'eva T.M., Kapitanov I.V., Belousova I.A., Shumeiko A.E., Kostrikin M.L., Turovskaya M.K., Razumova N.G., Popov A.F. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: III. Reactivity of mixed micellar systems based on tetraalkylammonium and imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. **51** (8): 1083.
20. Albert A.,* Serjeant E.P. The determination of ionization constants: a laboratory manual. 3rd ed. (London; New York: Springer, 1984).
21. Smith M.B., March J. *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure.* 5th ed. (New York; Chichester; Weinheim: John Wiley & Sons Ltd., 2001).

Поступила 24.02.2017

УДК 544.6.018.2; 544.636/638

В.В.Потоцька^{1*}, О.І.Гічан², І.М.Скриптур¹, А.О.Омельчук¹

ДИFUЗИЙНИЙ ІМПЕДАНС ПРИЕЛЕКТРОДНОГО ШАРУ ОБМЕЖЕНОЇ ТОВЩИНИ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, вул. генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: : pototskaya@ionc.kiev.ua

У межах модельних уявлень про формування осцилюючого дифузійного шару товщиною $d_f = \sqrt{D/\omega}$ (D — коефіцієнт дифузії, $\omega = 2\pi f$ — кутова частота, f — частота) та дифузійного шару Нернста товщиною d виконано аналіз імпедансу приелектродного шару обмеженої товщини. Показано, що із збільшенням товщини дифузійного шару Нернста імпеданс приелектродного шару зростає. Приведено кількісну оцінку фазового кута дифузійного імпедансу в залежності від частоти при різних товщинах дифузійного шару. Дифузія обумовлює запізнення по фазі відносно струму зміни поверхневої концентрації електроактивних частинок. Зсув фази між струмом та поверхневою концентрацією є функцією осцилюючої довжини d_f та товщини дифузійного шару Нернста d .

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, осцилюючий дифузійний шар, дифузійний шар Нернста, масоперенос, фазовий кут, дифузійний імпеданс.

ВСТУП. Спектроскопія електрохімічного імпедансу є одним із основних методів дослідження електрохімічних систем [1–3]. Зазвичай імпедансні спектри інтерпретують за допомогою фізичних моделей, представлених у вигляді еквівалентних електричних схем або теоретичних математичних моделей, отриманих із законів кінетики та масопереносу. У загальному випадку в імпеданс електрохімічної системи вносять вклад усі процеси, що включені в перенос заряду через міжфазну поверхню електрод–електроліт, наприклад, концентраційна поляризація, що контролюється дифузією. Швидкість дифузії реагентів та продуктів впливає на реальний дифузійний імпеданс Варбурга (finite length Warburg impedance) [4–9]. В основу розрахунків реального дифузійного імпедансу Варбурга була покладена дифузійна модель Нернста [4, 9] при припущенні, що транспорт відбувається виключно дифузією у шарі електроліту товщиною d з коефіцієнтом дифузії D . Дифузійний імпеданс Варбурга опи-

сується формулою [4]

$$Z_{FLW} = \sigma \frac{th\sqrt{j\omega d^2/D}}{\sqrt{j\omega d^2/D}},$$

де σ — постійна Варбурга; $\omega = 2\pi f$; f — частота; $j = \sqrt{-1}$.

В області високих частот $th\sqrt{j\omega d^2/D} \approx 1$ і рівняння для Z_{FLW} переходить у рівняння класичного імпедансу Варбурга

$$Z_W = \sigma_W \frac{1}{\sqrt{j\omega}},$$

де σ_W — постійна Варбурга для випадку напівобмеженої дифузії.

Моделі дифузійного імпедансу Варбурга приелектродного шару обмеженої товщини запропоновані в роботах [4, 9–13]. Була представлена теоретична модель [12], яка описує властивості узагальненого дифузійного імпеданса дифузійних шарів обмеженої товщини, що мають низькочастотну дисперсію. Зокрема, показано, що граничні умови не впливають

на імпеданс в області частот, більших за характеристичну частоту $\omega_d = D/d^2$. При низьких частотах відгуком системи є комбінація об'ємних і граничних властивостей шару.

На сьогодні залишаються актуальними дослідження дифузійного імпедансу Варбурга в паливних елементах [11, 14–16] та в електрохімічних системах з плівковими електродами [12].

Метою даного повідомлення є аналіз впливу товщини дифузійного шару Нернста на дифузійний імпеданс Варбурга та встановлення природи зсуву фаз між змінним струмом і поверхневою концентрацією електроактивних частинок, яка безпосередньо залежить від нього.

ОСНОВНІ РІВНЯННЯ ТА ГРАНИЧНІ ВИПАДКИ. Дифузійний імпеданс окислювально-відновлюваної реакції. Нехай на плоскій міжфазній поверхні протікає лише одна оборотна реакція $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M^0$ (випадок електролізу на електродах з великою перенапругою виділення водню при відсутності у розчині домішок кисню).

Для окислювально-відновлюваних процесів концентраційні зміни при гальваностатичному режимі поляризації в приелектродному шарі товщиною d можна знайти, розв'язуючи систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2}. \quad (2)$$

За початкові та граничні умови прийmemo:

$$c_{ox}(x,0) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(x,0) = c_{red}^0; \quad (3)$$

$$c_{ox}(d,t) = c_{ox}^0, \quad c_{red}(d,t) = c_{red}^0. \quad (4)$$

При $x=0$ та $t>0$ іншою граничною умовою буде:

$$-D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} = I/nF, \quad (5)$$

де I — густина змінного струму; n — заряд іонів металу; F — постійна Фарадея; $D_{ox}(\partial c_{ox}/\partial x)_{x=0} + D_{red}(\partial c_{red}/\partial x)_{x=0} = 0$.

При накладанні змінного струму $I = \text{Re}\{\tilde{I} \exp(j\omega t)\}$, де $\tilde{I}$ — амплітуда коливань змінного струму; $j = \sqrt{-1}$, розподіл концентрацій в приелектродному шарі для гармонічних проце-

сів можна описати рівняннями:

$$c_{ox}(x,t) = c_{ox}^0 + \text{Re}\{\tilde{c}_{ox} \exp(j\omega t)\},$$

$$c_{red}(x,t) = c_{red}^0 + \text{Re}\{\tilde{c}_{red} \exp(j\omega t)\}. \quad (6)$$

Тоді система рівнянь (1)–(2) відносно фазорів концентрацій $\tilde{c}_{ox}$, $\tilde{c}_{red}$ має вигляд:

$$j\omega \tilde{c}_{ox} = D_{ox} \frac{d^2 \tilde{c}_{ox}}{dx^2},$$

$$j\omega \tilde{c}_{red} = D_{red} \frac{d^2 \tilde{c}_{red}}{dx^2} \quad (7)$$

з граничними умовами:

$$\tilde{c}_{ox}(d) = \tilde{c}_{red}(d) = 0,$$

$$D_{ox} \frac{d\tilde{c}_{ox}(0)}{dx} = -D_{red} \frac{d\tilde{c}_{red}(0)}{dx} = \frac{\tilde{I}}{nF},$$

$$D_{ox} \frac{d\tilde{c}_{ox}(0)}{dx} + D_{red} \frac{d\tilde{c}_{red}(0)}{dx} = 0. \quad (8)$$

Система диференціальних рівнянь (7) має розв'язок:

$$\tilde{c}_{ox} = a_1 \exp(\sqrt{j\omega/D_{ox}} x) + a_2 \exp(-\sqrt{j\omega/D_{ox}} x),$$

$$\tilde{c}_{red} = b_1 \exp(\sqrt{j\omega/D_{red}} x) + b_2 \exp(-\sqrt{j\omega/D_{red}} x).$$

Константи a_1 , a_2 , b_1 , b_2 можна знайти із граничних умов (8).

Вирази для фазорів концентрацій або комплексних гармонічних амплітуд коливань концентрацій біля поверхні електрода мають вигляд:

$$\tilde{c}_{ox} = \frac{\tilde{I}}{nF\sqrt{j\omega D_{ox}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega/D_{ox}}(d-x)]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega/D_{ox}}d]}; \quad (9)$$

$$\tilde{c}_{red} = \frac{\tilde{I}}{nF\sqrt{j\omega D_{red}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega/D_{red}}(d-x)]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega/D_{red}}d]}. \quad (10)$$

Фазори концентрацій окисненої та відновленої форм на поверхні електрода $x=0$ визначаються формулами:

$$\tilde{c}_{ox}^S = \frac{\tilde{I}}{nF\sqrt{j\omega D_{ox}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega/D_{ox}}(d)]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega/D_{ox}}d]} =$$

$$= \frac{\tilde{I}}{nF\sqrt{j\omega D_{ox}}} \text{th}\sqrt{j\omega/D_{ox}}d; \quad (11)$$

$$\tilde{c}_{red}^S = \frac{\tilde{I}}{nF\sqrt{j\omega D_{red}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega/D_{red}}(d)]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega/D_{red}}d]} =$$

$$= -\frac{\tilde{t}}{nF\sqrt{j\omega D_{red}}} th\sqrt{j\omega/D_{red}}d. \quad (12)$$

Для повністю оборотної електрохімічної стадії, яка постійно знаходиться в рівновазі, поверхнева концентрація частинок задовольняє рівнянню Нернста [17]:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}^S}{c_{ox}^0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{red}^S}{c_{red}^0},$$

тут c_{ox}^S, c_{red}^S — поверхневі концентрації частинок; R — універсальна газова константа; η — перенапруга.

Якщо $\eta = \text{Re}\{\tilde{\eta}e^{j\omega t}\}$, фазор перенапруги має вигляд:

$$\tilde{\eta} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{\tilde{c}_{ox}^S}{c_{ox}^0} - \frac{\tilde{c}_{red}^S}{c_{red}^0} \right]. \quad (13)$$

Дифузійний імпеданс системи визначається як

$$Z = \tilde{\eta}/\tilde{i} = Z_{ox} + Z_{red}.$$

Підставляючи формули (11), (12) у рівняння (13), отримаємо:

$$Z = \frac{RT}{(nF)^2} \left[\frac{1}{c_{ox}^0 \sqrt{j\omega D_{ox}}} th\sqrt{j\omega/D_{ox}}d + \frac{1}{c_{red}^0 \sqrt{j\omega D_{red}}} th\sqrt{j\omega/D_{red}}d \right]. \quad (14)$$

Виділити активну та реактивну частини дифузійного імпедансу (14) можна, враховуючи, що $th(x \pm jy) = [sh2x \pm j\sin2y]/[ch2x + \cos2y]$ [18]:

$$Z_{ox} = \text{Re}[Z_{ox}] - j\text{Im}[Z_{ox}] = \sigma_{ox} \frac{(shx + \sinx) - j(shx - \sinx)}{x(chx + \cosx)}; \quad (15)$$

$$\sigma_{ox} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{c_{ox}^0 D_{ox}}; \quad (16)$$

$$x = 2d\sqrt{\omega/2D_{ox}}; \quad (17)$$

$$Z_{red} = \text{Re}[Z_{red}] - j\text{Im}[Z_{red}] = \sigma_{red} \frac{(shy + \sin y) - j(shy - \sin y)}{y(chy + \cos y)}; \quad (18)$$

$$\sigma_{red} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{c_{red}^0 D_{red}}; \quad (19)$$

$$y = 2d\sqrt{\omega/2D_{red}}. \quad (20)$$

Фазовий кут можна розрахувати за формулою:

$$\phi = -\arctg \frac{\text{Im}[Z]}{\text{Re}[Z]} = -\arctg \left[\frac{shx - \sinx}{shx + \sinx} \right]. \quad (21)$$

Формули (15)–(21) описують дифузійний імпеданс Варбурга обмеженого приелектродного шару при протіканні окислювально-відновлюваного процесу на електроді.

Поверхневі концентрації окиснених та відновлених часток при поляризації змінним струмом. Дифузія обумовлює запізнення по фазі відносно струму зміни концентрації електроактивних часток на поверхні електрода. Розглянемо природу цього процесу. Підставляючи вирази (11), (12) у (6) та виділяючи реальну частину, знаходимо концентрацію c_{ox}^S на поверхні. Якщо $D_{ox} = D_{red} = D$,

$$c_{ox}^S = \frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} \left[\frac{i}{x} \frac{shx + \sinx}{(chx + \cosx)} \cos\omega t + \frac{1}{x} \frac{shx - \sinx}{(chx + \cosx)} \sin\omega t \right].$$

Оскільки $p\cos A + q\sin A = r\sin(A + \Theta)$,

$$p = \frac{shx + \sinx}{x(chx + \cosx)}, \quad q = \frac{shx - \sinx}{x(chx + \cosx)},$$

$$r = \sqrt{p^2 + q^2} = \frac{\sqrt{2} (sh^2x + \sin^2x)^{1/2}}{x(chx + \cosx)}, \quad \sin\Theta = p/r, \\ \cos\Theta = q/r \quad [18],$$

концентрація часток на поверхні та фазовий зсув Θ визначатимуться формулами:

$$\Theta = \arcsin \frac{\sin x + shx}{\sqrt{2} [sh^2x + \sin^2x]^{1/2}}; \quad (22)$$

$$c_{ox}^x = -\frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} r \sin(\omega t + \Theta); \quad (23)$$

$$x = 2d\sqrt{\frac{\omega}{2D}}. \quad (24)$$

Аналогічні розрахунки можна провести і для поверхневої концентрації c_{red}^S часток

$$c_{red}^S = -\frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} r \sin(\omega t + \Theta).$$

Фазовий зсув між струмом та концентрацією, яка змінюється під його дією, буде ви-

значатися виразом (22). Фазовий кут залежить від частоти змінного струму ω , товщини дифузійного шару Нернста d та коефіцієнта дифузії D . В області високих частот, як і для випадку напівобмеженої дифузії, $\theta = 45^\circ$ [19].

Для модельних розрахунків були використані такі значення параметрів системи:

$$D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}; \quad d = \{5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}\}.$$

Імпеданс Z_{ox} був нормований на величину:

$$\sigma_{ox} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d_0}{c_{ox}^0 D_{ox}}, \quad d_0 = 10^{-3} \text{ см},$$

$$Z_{ox} = \frac{Z_{ox}}{\sigma_{ox}} = \frac{d}{d_0} [\text{Re}(Z_{ox}) - j\text{Im}(Z_{ox})].$$

Чисельні розрахунки виконані з використанням математичного пакету MathematicaTM [20].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При $\omega = 0$ загальний імпеданс системи визначається формулою

$$Z(\omega = 0) = \sigma_W = \frac{RT}{(nF)^2} d \left[\frac{1}{c_{ox}^0 D_{ox}} + \frac{1}{c_{red}^0 D_{red}} \right],$$

де σ_W — постійна Варбурга.

При $D_{ox} = D_{red} = D$ маємо:

$$Z(\omega = 0) = \sigma_W = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{D} \left[\frac{1}{c_{ox}^0} + \frac{1}{c_{red}^0} \right].$$

При заданій умові ($\omega = 0$) класичний імпеданс Варбурга $Z(\omega = 0) = \infty$, що не має фізичного змісту.

На рис. 1 наведені відомі [4, 9] діаграми Найквіста дифузійного імпедансу Варбурга обмеженої товщини (finite length) $Z = Z/\sigma_{ox}$, нормованого на величину σ_{ox} , для окиснених частинок, розраховані за формулою (15) при різних товщинах дифузійного шару Нернста d . Діаграма Найквіста у даному випадку має вигляд зрізаного півкола (skewed semicircle). Величина петлі зростає із збільшенням товщини дифузійного шару Нернста. Діаграма Найквіста для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см показана на рис. 1, а. При $\omega = 0$ реальний дифузійний імпеданс відповідає активному опору системи, а зсув фаз між струмом та потенціалом дорівнює нулю.

Ефективна товщина осцилюючого дифузійного шару або дифузійна довжина, на яку роз-

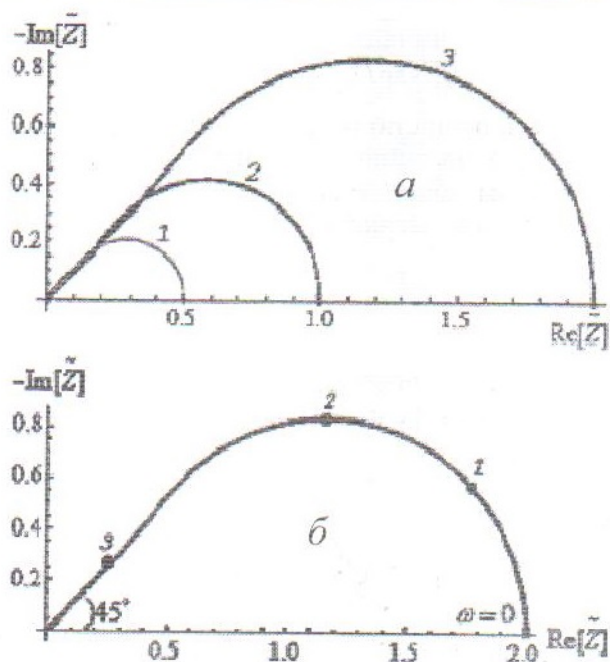


Рис. 1. а — Діаграма Найквіста реального дифузійного імпедансу Варбурга окиснених частинок, нормованого на σ_{ox} : $Z = Z/\sigma_{ox}$ для різних значень d , см: 1 — $5 \cdot 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$; б — діаграма Найквіста нормованого реального дифузійного імпедансу Варбурга Z для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см і різних значень $\lambda = d/d_f$: 1 — 2.784; 2 — 1.594; 3 — 1.

повсюджується вплив граничних умов, що періодично змінюються, визначається формулою $d_f = \sqrt{D/\omega}$. Якщо $d_f \gg d$, то умови поляризації поверхні електрода змінюються повільно, в системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на їхні зміни. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста та необоротно переходити в об'єм.

Точка 1 відповідає значенню $\lambda = d/d_f = 1$. Фазовий кут при цьому складає: $\phi = 17.958^\circ$. Точка $\lambda = 1$ є дуже важливою. Частота в цій точці дорівнює характеристичній частоті системи $\omega_d = D/d^2$. У даному випадку характеристична частота — це частота, при якій товщина осцилюючого дифузійного шару співпадає з товщиною дифузійного шару Нернста. Після проходження точки $\lambda = 1$ товщина осцилюючого дифузійного шару зменшується, і в області частот, значно більших за харак-

теристичну частоту $\omega \gg \omega_d$, граничні умови не впливають на імпеданс, що узгоджується з результатами роботи [12]. Точка 1 фіксується при наступних частотах: $\omega \approx 20$ рад/с для $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\omega \approx 5$ рад/с для $d = 10^{-3}$ см та $\omega \approx 1.25$ рад/с для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см.

Точка 2 відповідає максимальному значенню уявної частини дифузійного імпедансу. Значення максимуму уявної частини дифузійного імпедансу дорівнює радіусу півкола на діаграмі Найквіста для імпедансу. В цій точці фазовий кут $\phi = 35.653^\circ$, $\lambda = 1.594$. Її положення також визначається товщиною дифузійного шару Нернста та частотою, що набуває наступних значень: $\omega \approx 50.813$ рад/с для $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\omega \approx 12.703$ рад/с для $d = 10^{-3}$ см та $\omega \approx 3.176$ рад/с для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см.

Точка 3 відповідає максимальному значенню фазового кута $\phi = 46.6^\circ$, $\lambda = d/d_f \approx 2.78$. Це співвідношення залишається сталим для всіх значень товщини дифузійного шару Нернста. Положення точки 3 залежить лише від частоти та від співвідношення $\lambda = d/d_f$. Так, наприклад, при $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см $\omega \approx 154.18$ рад/с, при $d = 10^{-3}$ см $\omega \approx 38.55$ рад/с, а при $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см $\omega \approx 9.64$ рад/с. Після проходження точки 1 фазовий кут $\phi = 45^\circ$ і більше не змінюється, а в області високих частот спостерігається класична залежність імпедансу Варбурга від частоти. При $\omega \rightarrow \infty$ реальний дифузійний імпеданс Варбурга переходить у класичний імпеданс Варбурга.

На рис. 2, а показана залежність $-\text{Im}Z(\omega)$ від $\log \omega$ для різних значень d . Це криві з чітко визначеним максимумом. Із збільшенням товщини дифузійного шару Нернста максимум $-\text{Im}Z(\omega)$ збільшується. Із зменшенням d відбувається не лише зменшення максимальних значень уявної частини нормованого імпедансу $-\text{Im}Z(\omega)$, але й їхній зсув у бік більш високих частот. При $\omega > 10^4$ рад/с уявна частина імпедансу практично дорівнює нулю ($d_f \ll d$).

Залежність дійсної частини нормованого дифузійного імпедансу $\text{Re}Z(\omega)$ від частоти при різних значеннях товщини дифузійного шару d приведено на рис. 2, б. В області низьких частот величина $\text{Re}Z(\omega)$ має максимальне постійне значення, в області середніх частот різ-

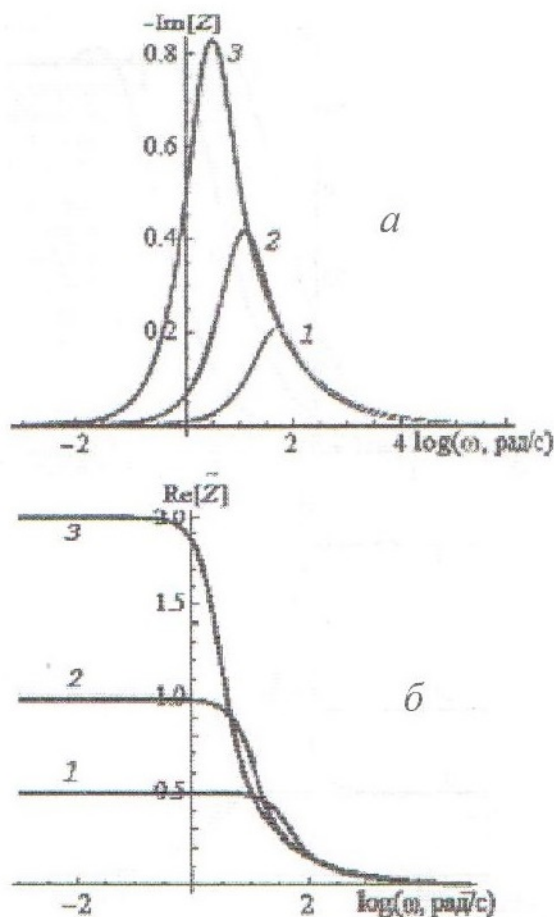


Рис. 2. Залежність уявної $-\text{Im}[Z]$ (а) та дійсної $\text{Re}[Z]$ (б) частини нормованого дифузійного імпедансу від $\log \omega$, рад/с для різних значень d , см: 1 — $5 \cdot 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$.

ко зменшується та прямує до нуля при $\omega > 10^4$ рад/с. Це свідчить на користь того, що в області частот $\omega > 10^4$ рад/с дифузія електроактивних часток практично не впливає на швидкість електродної реакції.

На рис. 3 представлені діаграми Бode системи, що моделюється. При заданих граничних умовах фазовий кут зростає зі збільшенням частоти від нуля до максимального значення ($\lambda = d/d_f \approx 2.78$, $\phi = 46.6^\circ$), потім зменшується і набуває постійного значення ($\phi = 45^\circ$), як і у випадку класичного імпедансу Варбурга. Зсув максимуму для різних значень d в залежності від частоти показано на рис. 3, а. На рис. 3, б подано залежність модуля нормованого реального дифузійного імпедансу Варбурга $|Z|$ від $\log \omega$. Модуль

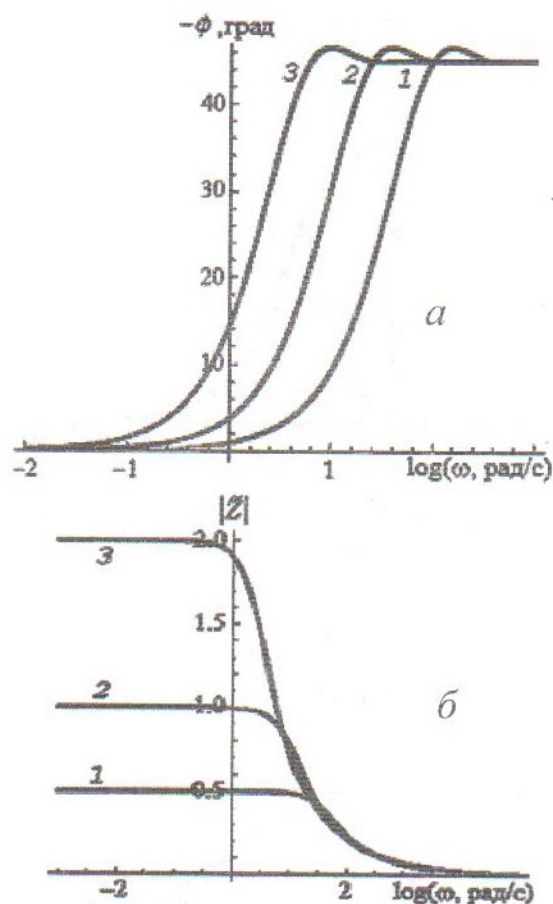


Рис. 3. Діаграми Бode нормованого дифузійного імпедансу Z для різних значень d , см: 1 — $5 \cdot 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$. Залежність фазового кута ϕ (а), та модуля $|Z|$ (б) від $\log \omega$.

нормованого дифузійного імпедансу Варбурга прямує до нуля при $\omega > 10^4$ рад/с.

Одним із доказів того, що при частотах більших за $1 \cdot 10^4$ рад/с дифузійний імпеданс дорівнює нулю, є результати досліджень з електрохімічного полірування на змінному струмі [21].

ВИСНОВКИ. В приелектродному шарі електрохімічної системи, де на плоскій поверхні протікає лише одна оборотна електродна реакція $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M^0$, швидкість якої контролюється дифузією, під дією змінного електричного струму формується осцилюючий дифузійний шар товщиною $d_f = \sqrt{D/\omega}$ (D — коефіцієнт дифузії, $\omega = 2\pi f$ — кутова частота). Якщо ефективна товщина цього шару d_f набагато більша за товщину дифузійного шару Нернста

d ($d_f \gg d$), то в такій системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на зміни умов поляризації електродної поверхні. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста та переходити в об'єм електроліту.

При певній частоті відношення $d/d_f = 1$. У цій точці товщина осцилюючого дифузійного шару дорівнює товщині дифузійного шару Нернста, а частота співпадає з характеристичною частотою системи $\omega_d = D/d^2$. При $\omega \rightarrow \infty$ реальний дифузійний імпеданс Варбурга переходить у класичний імпеданс Варбурга.

ДИФУЗИОННЫЙ ИМПЕДАНС ПРИ ЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

В.В.Потоцька^{1*}, О.І.Гічан², І.М.Скриптун¹, А.А.Омельчук¹

¹ Інститут об'єднаної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладина, 32–34, Київ, 03142, Україна

² Інститут хімії поверхності ім. А.А.Чуйко НАН України, ул. генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: pototskaya@ionc.kiev.ua

В рамках модельних представлень о формуванні осцилюючого дифузійного шару товщини $d_f = \sqrt{D/\omega}$ (D — коефіцієнт дифузії, $\omega = 2\pi f$, f — частота) і дифузійного шару Нернста товщини d проведено аналіз імпедансу приелектродного шару кінцевої товщини. Показано, що з увеличенням товщини дифузійного шару Нернста імпеданс приелектродного шару зростає. Приведено кількісний оцінку фазового кута дифузійного імпедансу в залежності від частоти при різних товщинах дифузійного шару. Дифузія обумовлює затримку по фазі відносно току поверхневості концентрації електроактивних частинок. Сдвиг фази між током і поверхнесті концентрацією являється функцією осцилюючої довжини d_f і товщини дифузійного шару Нернста d .

Ключевые слова: переменный ток, дифузійний шар Нернста, масоперенос, дифузійний імпеданс Варбурга, фазовий кут, імпеданс спектроскопія.

DIFFUSION IMPEDANCE OF FINITE THICKNESS NEAR ELECTRODE LAYER

V.V.Pototskaya^{1*}, O.I.Gichan², I.N.Skryptun¹, A.O.Omelchuk¹

¹ Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 Heneral Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: pototskaya@ionc.kiev.ua

In the frame of model speculations on formation of oscillatory diffusion layer of $d_f = \sqrt{D/\omega}$ thickness (D — diffusion coefficient, $\omega = 2\pi f$, f — frequency) and the Nernst diffusion layer of d one, the analysis of impedance of near electrode layer of finite length is presented. It is shown that, the impedance of near electrode layer increases with increasing the thickness of the Nernst diffusion layer. A qualitative estimation of the phase angle of diffusion impedance depending on frequency at different values of diffusion layer thickness is obtained. Diffusion is a reason for a delay in phase of surface concentration of species with respect to current. A phase shift between current and surface concentration is a function of oscillatory length d_f and thickness of the Nernst diffusion layer d .

Key words: AC current, Nernst diffusion layer, mass transfer, finite length Warburg impedance, phase angle, impedance spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. -Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
2. Barsoukov E., Macdonald J.R. (ed). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications (2nd ed). -New Jersey: Wiley, 2005.
3. Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. -New York: Springer Science+ Business Media, 2014.
4. Drossbach P., Schulz J. Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden -I. Die Überspannung des Wasserstoffs // Electrochim. Acta. -1964. -9. -P. 1391–1404.
5. Epelboin I., Keddam M. Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance // J. Electrochem. Soc. -1970. -117, № 8. -P. 70–74.
6. Ho C., Raistrick I.D., Huggins R.A. Application of A–C Techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films // Ibid. -1980.

-127, № 2. -P. 343–350.

7. Franceschetti D.R., Macdonald J.R., Buck R.P. Interpretation of finite-length-Warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes // Ibid. -1991. -138, № 5. -P. 1368–1371.
8. Jacobsen T., West K., Zachau-Christiansen B., Atlung S. AC impedance studies on Li insertion in V₆O₁₃ single crystals // Electrochim. Acta. -1985. -30, № 9. -P. 1205–1208.
9. Jacobsen T., West K. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry // Ibid. -1995. -40, № 2. -P. 255–262.
10. Bisquert J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // J. Electroanal. Chem. -2001. -499. -P. 112–120.
11. Gabano J.D., Poinot T., Huard B. Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. -2017. -47. -P. 164–177.
12. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F., Bueno P.R. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion // J. Electroanal. Chem. -1999. -475. -P. 152–163.
13. Lelidis I., Macdonald J.R., Barbero G. Poisson–Nernst–Planck model with Chang–Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions // J. Phys. D: Appl. Phys. -2016. -49. -P. 025503 (11pp).
14. Nielsen J., Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM: YSZ cathodes // Electrochim. Acta. -2014. -115. -P. 31–45.
15. Schonleber M., Uhlmann C., Braun P. et al. A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge // Ibid. -2017. -243. -P. 250–259.
16. Jacobsen T., Hendriksen P.V., Koch S. Diffusion and convection impedance in solid oxide fuel cells // Ibid. -2008. -53. -P. 7500–7508.
17. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Изд-во “Химия”, 1967.
18. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. -М.: Наука, 1973.
19. Takemori Y., Kambara T., Senda M., Tachi I. Alternating current chronopotentiometry – reversible electrode process // J. Phys. Chem. -1957. -61. -P. 968–969.
20. Wolfram S. MathematicaTM. -Redwood City: Addison Wesley, 1988.
21. Горобыдский А.В., Юденкова И.Н., Ищенко Н.А. Влияние частот переменного тока на электрохимическое полирование углеродистой стали // Укр. хим. журн. -1982. -48. -С. 1105–1107.

REFERENCES

1. Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. (Hoboken: John Wiley & Sons, 2008).
2. Barsoukov E., Macdonald J.R. (ed). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (2nd ed). (New Jersey: Wiley, 2005).
3. Lasia A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. (New York: Springer Science+ Business Media, 2014).
4. Drossbach P., Schulz J. Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden -I. Die Überspannung des Wasserstoffs. *Electrochim. Acta*. 1964. 9: 1391.
5. Epelboin I., Keddam M. Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance. *J. Electrochem. Soc.* 1970. 117(8): 70.
6. Ho C., Raistrick I.D., Huggins R.A. Application of A-C Techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films. *J. Electrochem. Soc.* 1980. 127(2): 343.
7. Franceschetti D.R., Macdonald J.R., Buck R.P. Interpretation of finite-length-Warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes. *J. Electrochem.Soc.* 1991. 138(5): 1368.
8. Jacobsen T., West K., Zachau-Christiansen B., Atlung S. AC impedance studies on Li insertion in V₆O₁₃ single crystals. *Electrochim. Acta*. 1985. 30(9): 1205.
9. Jacobsen T., West K. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochim. Acta*.1995. 40(2): 255.
10. Bisquert J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 2001. 499: 112.
11. Gabano J.D., Poinot T., Huard B. Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2017. 47: 164.
12. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F., Bueno P.R. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *J. Electroanal. Chem.* 1999. 475: 152.
13. Lelidis I., Macdonald J.R., Barbero G. Poisson-Nernst-Planck model with Chang-Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. 49: 025503.
14. Nielsen J., Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM: YSZ cathodes. *Electrochim. Acta*. 2014. 115: 31.
15. Schonleber M., Uhlmann C., Braun P., Weber A., Ivers-Tiffée E. A consistent derivation of the impedance of a lithium-ion battery electrode and its dependency on the state-of-charge. *Electrochim. Acta*. 2017. 243: 250.
16. Jacobsen T., Hendriksen P.V., Koch S. Diffusion and convection impedance in solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*. 2008. 53: 7500.
17. Vetter K.J. *Elektrochemische Kinetik*. (Berlin: Springer, 1961).
18. Dwight H.B. *Tables of integrals and other mathematical data*. (New York: The Macmillan company, 1961, Fourth edition).
19. Takemori Y., Kambara T., Senda M., Tachi I. Alternating current chronopotentiometry – reversible electrode process. *J. Phys. Chem.* 1957. 61: 968.
20. Wolfram S. *Mathematica*TM. (Redwood City: Addison Wesley, 1988).
21. Gorodyskii A.V., Yudenkova I.N., Ischenko N.A. Influence of AC current on electrochemical polishing of carbon steel. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1982. 48: 1105.

Надійшла 11.07.2017

УДК 541.136.88

Ю.С.Японцева, В.С.Кублановский*

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОЛОВА(II) ИЗ ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академika Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

Изучено влияние алифатических спиртов на процесс электроосаждения олова из комплексного цитратного электролита. Показано, что присутствие спиртов в растворе не изменяет природу лимитирующей стадии, но значительно увеличивает перенапряжение катодного процесса. Это, в свою очередь, приводит к образованию нанокристаллических, качественных покрытий оловом.

Ключевые слова: электроосаждение, олово, спирт, адсорбция, перенапряжение.

ВВЕДЕНИЕ. Качественные электролитические покрытия оловом и сплавами, богатыми оловом, особенно важны для современной техники и электроники, поэтому имеют множество направлений применения, а именно, как материал для пайки и разварки; благодаря высоким прочностным характеристикам и хорошей паяемости, например, для технологии флип-чип [1]; в качестве материала анодов литий-ионных аккумуляторов (высокая удельная емкость) [2]; катализаторов восстановления водорода [3] и др.

Наиболее простым электролитом для получения олова является кислый сульфатный электролит. Но олово из такого электролита получается пористым и склонным к образованию дендритов, что значительно снижает технические характеристики покрытия и даже может привести в источниках тока к замыканию анода с катодом. Есть три основных пути решения этой проблемы: подбор добавок к сульфатному электролиту (выравнивающих, блескообразующих, антипигментных и др.), применение комплексных соединений олова(II) и комбинированный подход, объединяющий достоинства комплексных электролитов и ПАОВ.

Для улучшения качества электролитических осадков олова и его сплавов в сульфатных электролитах используют ряд поверхностно-активных органических добавок (ПАОВ),

таких как бензилиден, ацетон, полиоксиэтилен-октилфеноловый эфир и др. [4–5]. В последнее время возрос интерес к природным материалам как выравнивающим и блескообразующим добавкам, например, к льняному маслу, являющемуся нетоксичным и легко получаемым продуктом [6].

При получении бессвинцового сплава Sn–Ag методом фотолитографии в качестве органических добавок в электролит были взяты полиэтиленгликоль и формальдегид [7], а также триэтанолламин, Triton X100 и Sorbitol [8]. Для управления процессом электровосстановления комплексов Sn^{2+} нами изучена кинетика выделения олова из цитратного электролита, содержащего в качестве поверхностно-активных веществ алифатические спирты в ряду: этанол, пропанол, изопропанол и бутанол. Спирты были выбраны для эксперимента по критериям, изложенным в работе [9], где сказано, что в зависимости от состава бронзы на ее поверхности могут концентрироваться соединения, имеющие потенциалы ионизации 9–10 эВ, которыми и являются алифатические спирты. Потенциалы ионизации для спиртов, применяемых в данном эксперименте, достаточно близки и составляют, эВ: этанол – 10.65, пропанол – 10.42, изопропанол – 10.27, бутанол – 10.04. Кроме того, спирты выполняют роль смачивателей поверхно-

сти. Ранее нами было предложено [10] использование этилового спирта как добавки в цитратный электролит оловянирования. В данной работе мы исследуем влияние длины углеродной цепи и пространственной конфигурации молекулы на кинетику и качество получаемого оловянного покрытия.

Следует отметить, что в литературе также имеются данные о применении изопропилового и поливинилового спиртов в качестве выравнивающей добавки при получении электролитических покрытий, например, меди из кислого электролита [11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование проводили в растворах, содержащих 0.1 M SnSO_4 и 0.5 M Na_3Cit на фоне 0.5 M NaSO_4 . Для приготовления растворов использовали перекристаллизованные соли квалификации ч.д.а. Рабочим электродом была платиновая пластина площадью 0.2 см^2 , поверхность которой перед каждым опытом покрывали слоем меди 10 мкм из кислого сульфатного электролита, а затем слоем олова из рабочего электролита для того, чтобы нивелировать перенапряжение кристаллизации. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод. Все эксперименты проводили в термостатированной ячейке при температуре 20 °С, регулируемой с точностью ± 0.1 °С. Для снятия поляризационных (j – E) зависимостей использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и двухкоординатным самописцем ПДА-1. Стационарные вольт-амперные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ·с⁻¹.

Для изучения влияния спиртов на электровосстановление олова в раствор добавляли этиловый, пропиловый, изопропиловый и бутиловый спирты в количестве 10–40 мл·л⁻¹, то есть концентрация этанола составила 0.152, 0.303, 0.455 и 0.606 г·л⁻¹, для пропанола — 0.161, 0.236, 0.322 и 0.483 г·л⁻¹, для изопропанола — 0.157, 0.234, 0.314 и 0.471 г·л⁻¹ и для бутанола — 0.04, 0.081, 0.162 и 0.243 г·л⁻¹. Величину адсорбции оценивали по рассчитанной величине степени заполнения поверхности.

Для определения выхода по току олова и оценки качества покрытий осаждение проводили на плоский электрод в условиях естественной конвекции.

Влияние увеличения концентрации спирта на электроосаждение олова показано на примере изопропанола (рис. 1). Из данных рисун-

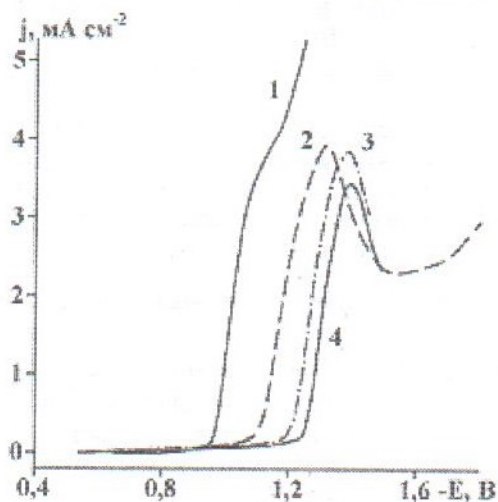


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления олова(II) в отсутствие добавок (1) и в присутствии изопропилового спирта, г·л⁻¹: 2 — 0.157; 3 — 0.314; 4 — 0.471.

ка следует, что добавление изопропанола в зависимости от концентрации приводит к увеличению поляризации выделения олова на 150–280 мВ. Кроме этого, на всех кривых в присутствии спирта вместо четко выраженной площадки предельного тока наблюдается пик, появление которого, вероятно, связано либо с увеличением истинной поверхности электрода в процессе восстановления металла, либо с блокированием активных центров выделения водорода адсорбированными молекулами спирта. При этом присутствие спиртов не влияет на механизм разряда цитратных комплексов олова, то есть не меняет величину тафелевского наклона и природу лимитирующей стадии, как было показано нами в работе [10] на примере добавления в электролит этилового спирта.

На рис. 2 представлены вольт-амперные кривые в растворах с минимальным (а) и максимальным (б) количеством спиртов. Из сравнения зависимостей видно, что добавление спи-

ртов в электролит во всех случаях увеличивает поляризацию выделения олова, и чем длиннее углеродная цепь, тем поляризация больше. Исключение составляет только случай с добавлением изопропилового спирта (кривая 4), где наблюдаемое изменение поляризации меньше, чем можно было ожидать, исходя из анализа других зависимостей.

Полученная зависимость выхода по току олова от плотности поляризующего тока при восстановлении олова из цитратного комплекса в отсутствие спиртов, а также в присутствии этилового спирта (как вещества с наиме-

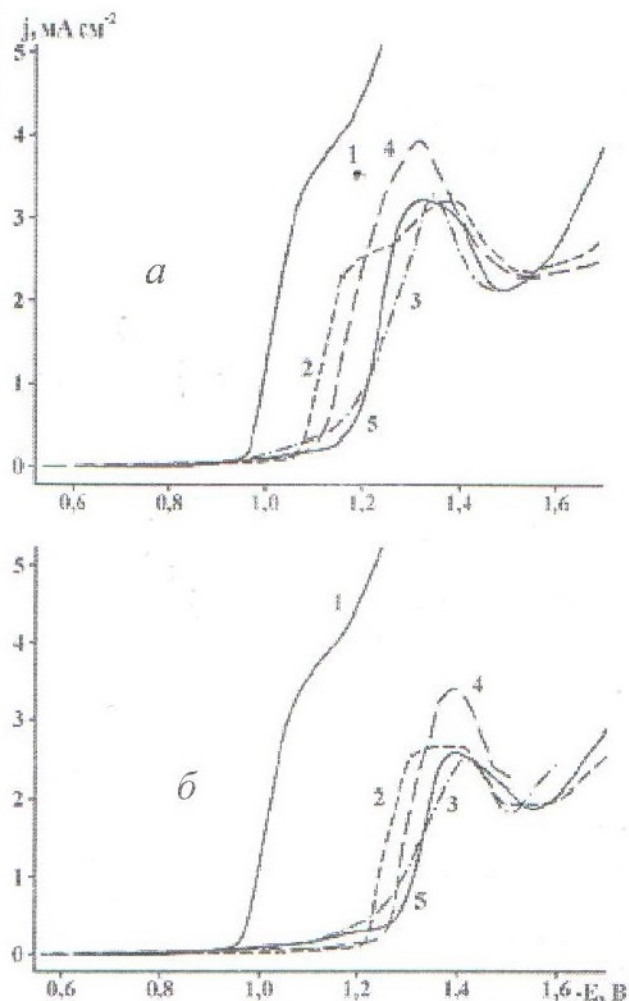


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные зависимости восстановления олова из электролитов: 1 — цитратный без добавок; 2 — при добавлении этанола; 3 — пропанола; 4 — изопропанола; 5 — бутанола.

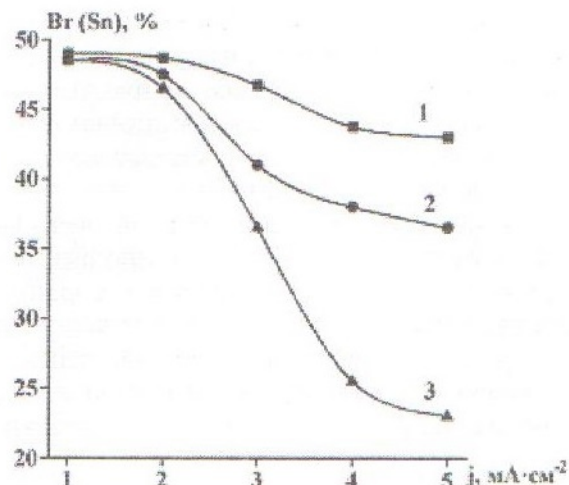


Рис. 3. Выход по току олова при электровосстановлении из цитратного электролита: в отсутствие спиртов (1); в присутствии 0.455 г л^{-1} этилового [10] (2) и 0.162 г л^{-1} бутилового спирта (3).

ньшей длиной цепи в данном ряде экспериментов) и бутилового спирта (вещество с самой большой длиной цепи) приведена на рис. 3. Видно, что добавление спиртов в электролит приводит к снижению выхода по току олова, причем тем большему, чем длиннее цепь спирта. Улучшается и качество осадка при добавлении спиртов: по визуальной оценке покрытие получается светлее и более мелкокристаллическое. При добавлении бутанола выход по току олова снижается, несмотря на то, что концентрация его более, чем вдвое меньше, чем этанола в этом эксперименте. Такая малая концентрация бутанола в электролите обусловлена его ограниченной растворимостью.

Из рис. 4 видно, что степень заполнения поверхности электрода молекулами спиртов во всех случаях уменьшается с ростом катодной поляризации. Это обусловлено процессами выделения олова и водорода, в ходе которых значительные по размеру цитратные комплексы олова, ионы лиганда и молекулы воды также адсорбируются на поверхности, создавая конкуренцию за активные центры. Кроме того, степень заполнения остается тем большей, чем длиннее углеродная цепь спирта и его концентрация в электролите. При достижении потенциала пика на поляризационной кривой количе-

ство спирта, адсорбированного на поверхности, уменьшается на 40–60 % и достигает предельного значения. Тем не менее количества оставшегося спирта оказывается достаточно для выравнивающего эффекта и роста светлого плотного осадка без дендритов.

Величину адсорбции спиртов оценивали исходя из зависимости степени заполнения поверхности (Q) от концентрации адсорбирующихся веществ в электролите. Для построения изотермы адсорбции взята величина степени заполнения при постоянном потенциале -1.2 В относительно насыщенного хлорсеребряного

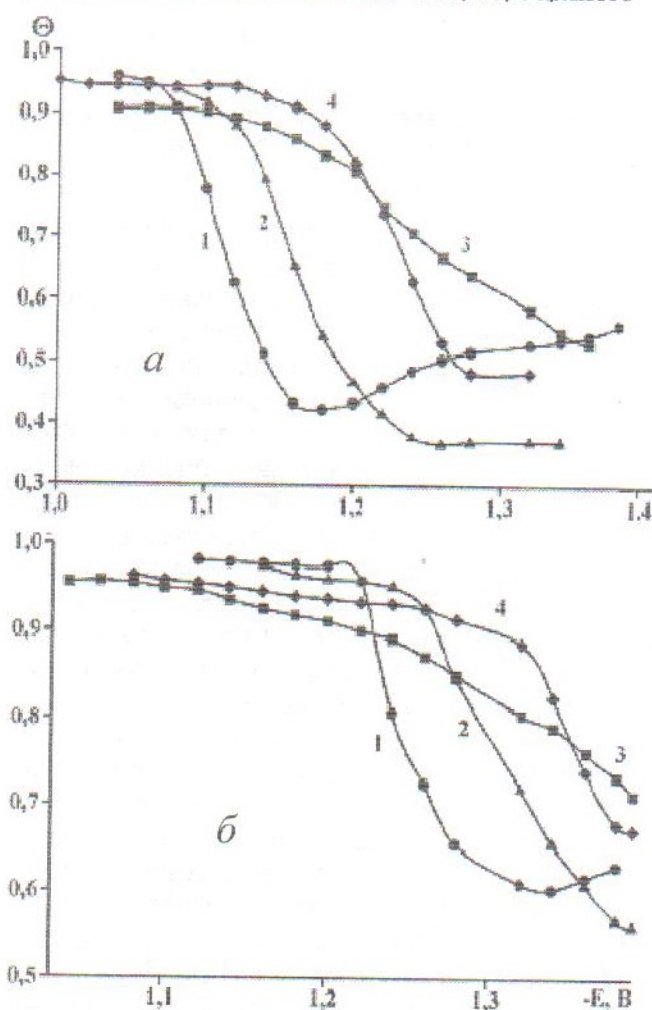


Рис. 4. Зависимость степени заполнения поверхности для этанола (1), пропанола (2), изопропанола (3) и бутанола (4) от потенциала осаждения при минимальной (а) и максимальной (б) концентрации спиртов.

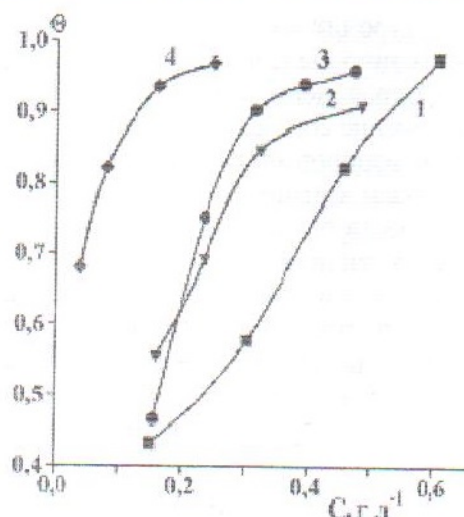


Рис. 5. Зависимость степени заполнения поверхности от концентрации спиртов в электролите: 1 — этанол; 2 — пропанол; 3 — изопропанол; 4 — бутанол.

Параметры адсорбции спиртов при электроосаждении олова

Спирт	f	B_0	g
Этанол	2.56	18.94	1.15
Изопропанол	2.14	18.36	1.36
Пропанол	2.94	33.51	1.19
Бутанол	4.48	361.41	1.32

электрода. Этот потенциал соответствует участку подъема поляризационной кривой, то есть условиям активного роста оловянного покрытия при минимальном количестве добавок и участку начала электровосстановления олова, то есть области кинетического контроля, при максимальном количестве добавок. Из рис. 5 видно, что при увеличении концентрации спиртов в растворе степень заполнения возрастает и стремится к единице. Для определения параметров адсорбции эти кривые были перестроены в координатах $Q-\ln C$. Полученные прямые зависимости соответствуют уравнению изотермы Темкина, согласно которой и по уравнениям (1), (2) были вычислены f — коэффициент неоднородности поверхности и B_0 — адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скоростей адсорбции и десорбции):

$$\theta = g + \frac{1}{f} \ln C; \quad (1) \quad g = \frac{1}{f} \ln B_0. \quad (2)$$

Результаты расчетов представлены в таблице.

ВИВООДИ. На основании проведенных исследований можно заключить, что алифатические спирты хорошо адсорбируются на поверхности оловянного электрода, приводя к увеличению перенапряжения катодного процесса. Сдвиг потенциала начала выделения олова в отрицательную сторону тем больше, чем длиннее углеродная цепь спирта и выше его концентрация в электролите. Адсорбция спиртов может быть описана при помощи логарифмической изотермы Темкина для неоднородных поверхностей. Алифатические спирты могут быть использованы в качестве ПАВ в цитратном электролите оловянирования, поскольку их адсорбция на поверхности катода способствует образованию качественных нанокристаллических покрытий оловом.

ВПЛИВ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ НА ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ОЛОВА(II) З ЦИТРАТНИХ КОМПЛЕКСІВ

Ю.С.Японцева, В.С.Кублановський*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

Вивчено вплив аліфатичних спиртів на процес електроосадження олова з комплексного цитратного електроліту. Показано, що наявність спиртів у розчині не змінює природу лімітуючої стадії, але при цьому значно збільшує перенапругу катодного процесу. Це, в свою чергу, приводить до утворення нанокристалічних, якісних покриттів оловом.

Ключові слова: електроосадження, олово, спирт, адсорбція, перенапруга.

THE INFLUENCE OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON THE ELECTROREDUCTION OF TIN(II) FROM CITRATE COMPLEX

Yu.S.Yapontseva, V.S.Kublanovsky*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Palladin Avenue,

Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

The influence of aliphatic alcohols on the process of tin plating from complex citrate electrolyte. It is shown that the presence of alcohols in the solution does not change the nature of the rate-limiting step, but this significantly increases the overvoltage of the cathode process. This in turn leads to the formation of nanocrystalline, high-quality tin coatings.

Key words: electrodeposition, tin, alcohol, adsorption, overvoltage.

ЛИТЕРАТУРА

1. Qin Yi, Wilcox G.D., Changqing Liu. Electrodeposition and Characterization of Eutectic Sn–Ag Alloy as Solder Bumps for Flip-Chip Interconnection // J. Electrochem. Soc. -2009. -10, №156. -P. 424–430.
2. Jung-Won Park, Ji-Yong Eom, Hyuk-Sang Kwon. Cycle Performance of Sn Electrode Electrodeposited in Different Conditions for Li-ion Batteries // Int. J. Electrochem. Sci. -2011. -№ 6. -P. 3093–3104.
3. Jovic B.M., Jovic V.D., Lachnjevac U.C. et. al. Electrodeposited Ni–Sn coatings as electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution in alkaline solutions // Zastita Materijala. -2016. -57, № 1. -P. 136–147.
4. Fa-xin Xiao, Xiao-ni Shen, Feng-zhang Ren, Volinsky A.A. Additive effects on tin electrodeposition in acid sulfate electrolytes // Int. J. Minerals, Metallurgy, Materials. -2013. -20, № 5. -P. 472–478.
5. JooYul Lee, Jae-Woo Kim, Byoung-Yong Chang et al. Effects of Ethoxylated α -Naphtholsulfonic Acid on Tin Electroplating at Iron Electrodes // J. Electrochem. Soc. -2004. -151, № 5. -P.333–341.
6. Benabida A., Galai M., Zarrouk A., Cherkaoui M. Effects of linseed oil additive on the electroplating of tin on mild steel // Der Pharma Chemica. -2014. -6, № 6. -P. 285–293.
7. Susumu Arai, Hideki Akatsuka, Norio Kaneko. Sn–Ag Solder Bump Formation for Flip-Chip Bonding by Electroplating // J. Electrochem. Soc. -2003. -150, № 10. -P. 730–734.
8. Neveu B., Lallemand F., Poupon G., Mekhalif Z. Electrodeposition of Pb-free Sn alloys in pulsed current // App. Surface Science. -2006. -№ 252. -P. 3561–3573.
9. Куприн В.П., Щербак А.Б. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. -Киев: Наук. думка, 1996.
10. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С. Влияние этанола на кинетику восстановления олова из цитратного электролита // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 8. -С. 105–109.
11. Seleim S.M., Ahmed A.M., Ahmed F. El Adl. Elect-

roplating in Steel in Presence of Isopropanol–Water Mixture // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2014. -№ 9. -P. 2016–2028.

12. Demeev B.B., Dauletbay A., Nauryzbaiev M.K. The Effect of Organic Surface-Active Additives Upon the Kinetics of Electrodeposition of Ultrafine Copper Powder // *Hem. Eng. Transactions.* -2016. -№ 47. -P. 211–216.

REFERENCES

1. Qin Yi, Wilcox G.D., Changqing Liu. Electrodeposition and Characterization of Eutectic Sn–Ag Alloy as Solder Bumps for Flip-Chip Interconnection. *J. Electrochem. Soc.* 2009. **10**(156): 424
2. Jung-Won Park, Ji-Yong Eom, Hyuk-Sang Kwon. Cycle Performance of Sn Electrode Electrodeposited in Different Conditions for Li-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. (6): 3093.
3. Jovic B.M., Jovic V.D., Lacnjevac U.C., Ajic-Krstajic Lj.G., Krstajic N.V. Electrodeposited Ni–Sn coatings as electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution in alkaline solutions. *Zastita Materijala.* 2016. **57**(1): 136.
4. Fa-xin Xiao, Xiao-ni Shen, Feng-zhang Ren, Volinsky A.A. Additive effects on tin electrodeposition in acid sulfate electrolytes. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 2013. **20**(5): 472.
5. JooYul Lee, Jae-Woo Kim, Byoung-Yong Chang, Hyun Tae Kim, Su-Moon Park. Effects of Ethoxylated α -Naphtholsulfonic Acid on Tin Electroplating at Iron Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**(5): 333.
6. Benabida A., Galai M., Zarrouk A., Cherkaoui M. Effects of linseed oil additive on the electroplating of tin on mild steel. *Der Pharma Chemica.* 2014. **6**(6): 285.
7. Susumu Arai, Hideki Akatsuka, and Norio Kaneko. Sn–Ag Solder Bump Formation for Flip-Chip Bonding by Electroplating. *J. Electrochem. Soc.* 2003. **150**(10): 730.
8. Neveu B., Lallemand F., Poupon G., Mekhalif Z. Electrodeposition of Pb-free Sn alloys in pulsed current. *Applied Surface Science.* 2006. (252): 3561.
9. Kuprin V.P., Sherbakov A.B. *The adsorption of organic compounds on a solid surface.* (Kiev: Naukova dumka, 1996). [in Russian].
10. Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S. Effect of ethanol on kinetics of tin reduction in citrate electrolyte. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Ukrainian Chemistry Journal).* 2015. **81**(8): 105.
11. Seleim S.M., Ahmed A.M., Ahmed F. El Adl. Electroplating in Steel in Presence of Isopropanol–Water Mixture. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. (9): 2016.
12. Demeev B.B., Dauletbay A., Nauryzbaiev M.K. The Effect of Organic Surface-Active Additives Upon the Kinetics of Electrodeposition of Ultrafine Copper Powder. *Hemical Engineering Transactions.* 2016. (47): 211.

Поступила 17.03.2017

УДК 544.47

В.В.Брей*, А.М.Милін

ДЕГІДРУВАННЯ СПИРТІВ НА МІДНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ: КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ЕНЕРГІЄЮ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ І ХІМІЧНИМ ЗСУВОМ δ ($R^{17}OH$)

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

вул. генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: brei@ukr.net

Методом десорбційної мас-спектрометрії досліджено дегідрування первинних і вторинних спиртів на $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ -катализаторі. Встановлено кореляцію між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ ($R^{17}OH$) досліджених спиртів. Показано, що здатність спиртів до дегідрування зменшується з підвищенням їх нуклеофільності. Запропоновано механізм дегідрування спиртів на кластерах металічної міді.

Ключові слова: Cu-вмісні катализатори, дегідрування спиртів, температурно-програмовані реакції, хімічний зсув.

ВСТУП. Мідні катализатори широко застосовують на практиці, зокрема в таких багатотоннажних процесах як парова конверсія CO , одержання метанолу та диметилового етеру з синтез-газу, а також для дегідрування циклогексанолу, етанолу, 2-бутанолу до циклогексанону, ацетальдегіду, метилетилкетону відповідно [1, 2]. Мідь є класичним катализатором дегідрування спиртів і дослідженню цієї реакції присвячено багато публікацій, серед яких можна виділити систематичне дослідження кінетики дегідрування спиртів чеськими дослідниками на мідному Cu/SiO_2 [3] і оксидному $ZnO-Cr_2O_3$ [4, 5] катализаторах. З використанням проточного реактора було визначено константи швидкості (k) дегідрування первинних і вторинних спиртів і знайдена кореляція у вигляді рівняння Тафта $\log k_1 = \rho \sigma^*$, де σ^* — індуктивна константа замісників в $RCHONH$ -та $R_1-CHONH-R_2$ -спиртах [5].

У даній роботі знайдено кореляцію між енергією активації дегідрування первинних і вторинних спиртів і хімічним зсувом на ядрах кисню-17 у молекулах спиртів. Обговорюється також механізм дегідрування на металічній міді.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Зручним методом для оцінки констант

швидкості гетерогенної каталітичної реакції є термопрограмована десорбція, коли концентрація продукту $C(T)$ реєструється у вигляді кривої з максимумом [6]. Це дозволяє визначити температуру максимальної швидкості реакції T_m і розрахувати енергію активації E_a реакції. Ми дослідили дегідрування 13 спиртів на мідному катализаторі в умовах лінійного підвищення температури з мас-спектрометричним контролем продуктів реакції. ТПР-профілі утворення альдегідів або кетонів з адсорбованих на катализаторі спиртів було одержано на модернізованому монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Україна). Попередньо зразок катализатора (4–6 мг) відновлювали в потоці водню при 180–220 °C у кварцевій ковсеті. Потім ковсету вакуумували і проводили адсорбцію спирту при 25–30 °C. Далі, після вакуумування надлишку спирту, реєстрували ТПР-профілі продуктів дегідрування спирту при швидкості сканування 2 а.о.м./с і швидкості нагріву зразка 10 °C/хв.

В експериментах застосовували спирти — етанол, *n*-пропанол, *i*-пропанол, *n*-бутанол, *i*-бутанол марки х.ч., 2-бутанол (Sigma-Aldrich, 99 %), метанол, циклогексанол, 1-фенілетанол, метоксипропанол-2, бензиловий спирт марки х.ч., тетрагідрофурфуриловий спирт

(Merck, $\geq 98\%$), гідроксиацетон (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, 95%). Ідентифікацію утворених альдегідів і кетонів здійснювали за їх характерними іонами у відповідних ТПР мас-спектрах, а саме етанол ($m/e = 31$ та 45) $\rightarrow$ ацетальдегід (29, 44), *n*-пропанол (31) $\rightarrow$ пропаналь (29, 58), ізопропанол (45) $\rightarrow$ ацетон (43, 58), *n*-бутанол (31, 56) $\rightarrow$ бутаналь (44, 43), ізо-бутанол (43) $\rightarrow$ 2-метилпропаналь (43, 41, 72), 2-бутанол (45) $\rightarrow$ 2-бутанон (43, 72), метокси-пропанол-2 (45) $\rightarrow$ метоксиацетон (45, 43), циклогексанол (57) $\rightarrow$ циклогексанон (55), 1-фенілетанол (79, 107) $\rightarrow$ ацетофенон (105, 77).

Зразок Cu/ZnZrAl-каталізатора з мольним співвідношенням Cu : ZnO : ZrO₂ : Al₂O₃ = 8:1:2:2 було синтезовано за детально описаною у роботі [7] методикою. Він характеризується наступними текстурними параметрами: питома поверхня — 220 м²/г (BET); загальний об'єм пор — 0.29 см³/г; радіус пор (ВН) — 1.9 нм; середній радіус пор — 2.9 нм. За рентгенофазовим аналізом вихідного і відновленого в потоці водню при 220 °С зразка Cu/ZnZrAl CuO повністю відновлюється до металічної міді (рис. 1).

Експерименти проводили і на інших Cu-вмісних оксидах, зокрема Cu/Al₂O₃, Cu/SiO₂ та промисловому каталізаторі синтезу метанолу CHM-Y.

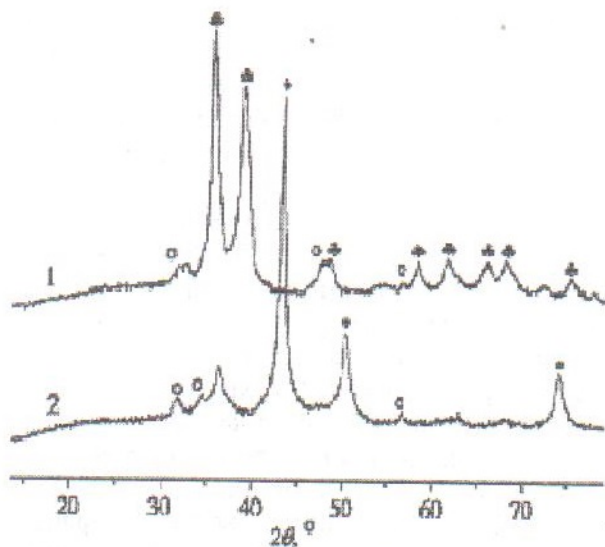


Рис. 1. Дифрактограми Cu/ZnZrAl після кальцинування при 350 °С (1) і відновлення в потоці водню при 220 °С (2) (* — CuO, • — Cu⁰, ○ — γ-Al₂O₃).

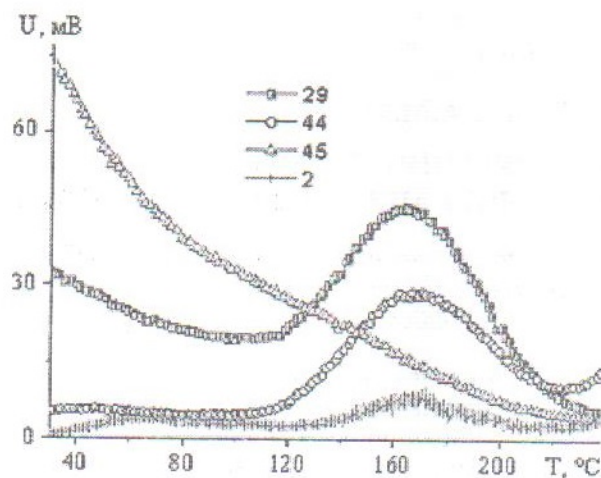


Рис. 2. ТПР-профілі дегідрування етанолу на Cu⁰/ZnZrAl-каталізаторі (H₂ — 2; C₂H₅OH — 45; C₂H₄O — 44 і 29 а.о.м.).

Першою стадією перетворення спиртів на мідьвмісних каталізаторах є реакція дегідрування з утворенням відповідного альдегіду або кетону і водню. Далі, в залежності від кислотно-основних властивостей оксидного носія і умов проведення реакції можливо подальше перетворення утвореного альдегіду у більш складні продукти. Так, основним продуктом перетворення етанолу на Cu⁰/ZnZrAl-каталізаторі при 240 °С та 0.5 МПа є етилацетат [7]. Особливість застосованого методу термопрограмованої реакції з мас-спектрометричним контролем продуктів полягає в тому, що він дозволяє дослідити перебіг саме першої стадії дегідрування спирту. Наприклад, у десорбційному мас-спектрі етанолу, попередньо адсорбованому на відновленому Cu⁰/ZnZrAl, спостерігаються піки виділення водню ($m/e = 2$) та ацетальдегіду ($m/e = 44, 29$) при 170 °С (рис. 2). Для адсорбованих на Cu⁰/ZnZrAl-каталізаторі 2-бутанолу, *i*-пропанолу та метокси-пропанолу-2 максимальна швидкість утворення відповідних кетонів спостерігається при 110, 135 та 160 °С відповідно (рис. 3). Температура максимуму (T_m) у ТПР-спектрах дозволяє оцінити енергію активації реакції по рівнянню $E_a = 25RT_m$ [6], і таким чином відображає здатність спиртів до дегідрування.

У таблиці наведено температури максимальної швидкості дегідрування спиртів та хі-

мічні зсуви на ядрах ^{17}O для цих спиртів $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$. У літературі представлено мало даних по вимірюванню хімічних зсувів на квадрупольних ядрах кисню-17. Це пов'язано як з малим вмістом цього ізотопу (0.037%), так і з квадрупольною природою його ядра ($I=5/2$). Тому важливою є знайдена авторами роботи [8] лінійна кореляція між $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ для спир-

тів ROH і хімічним зсувом $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ метильної групи аналогічного вуглеводню R^{13}CH_3 , яка описується рівнянням

$$\delta(^{17}\text{O}) = 3.83 \cdot \delta(^{13}\text{CH}_3) - 49.3$$

з похибкою ± 2.6 м.ч. Це дає змогу розрахувати хімічний зсув $\delta(^{17}\text{O})$ для молекул спиртів R^{17}OH , щодо яких не було проведено пряме вимірювання $\delta(^{17}\text{O})$, використовуючи доступні дані по $\delta(\text{R}^{13}\text{CH}_3)$. Розраховані таким чином значення $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ для ряду спиртів, а також взяті з відомої бази спектральних даних [www.aist.go.jp] значення $\delta(\text{R}^{13}\text{CH}_3)$ для відповідних вуглеводнів представлено в таблиці, а також наведено хімічні зсуви на протонах при C_β атомах вуглецю $\delta(\text{C}_\beta^1\text{H})$ у досліджених спиртах.

На рис. 4 представлена залежність між здатністю спиртів до дегідрування і хімічним зсувом $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ в координатах E_a — δ . Від'ємне значення $\delta(^{17}\text{O})$ відповідає зсуву в сильне магнітне поле відносно води як стандарту [9]. Видно, що температура дегідрування спирту знижується по мірі підвищення значень $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$. Наприклад, максимальна швидкість дегідрування етанолу (5.9 м.ч.) спостерігається при 170 °C, а *i*-пропанолу (39.8 м.ч.) — при 135 °C (таблиця, рис. 2, 3).

Аналіз даних щодо $\delta(^{17}\text{O})$ широкого кола органічних сполук показав, що хімічні зсуви для спиртів і етерів є близькими до сильнопольового сигналу води, яка характеризується високою симетричною системою валентних електронів, і тому парамагнітний внесок в екранування ядра ^{17}O не може бути значним [9]. Тобто для спиртів, де кисень утворює одинарні O—C- і O—H-зв'язки, екранування його ядра є діаманітним [9]. Це означає, що хімічний зсув $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ відображає електронну густину на атомах кисню. Знайдена залежність (рис. 4) свідчить, що чим нижча електронна гу-

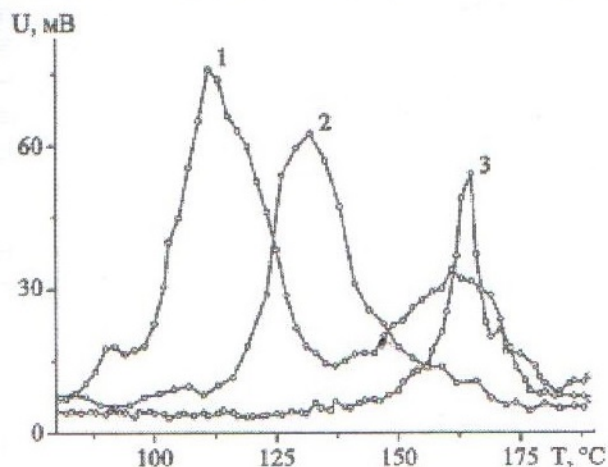


Рис. 3. ТПР-профілі утворення 1-метилетилкетону (43 а.о.м.) (1) з 2-бутанолу; ацетону (43 а.о.м.) (2) з ізопропанолу та метоксиацетону (43 а.о.м.) (3) з метоксипропанолу-2 на $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі.

Температури максимальної швидкості і енергії активації реакцій дегідрування спиртів на $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі та хімічні зсуви $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$, $\delta(\text{C}_\beta^1\text{H})$ спиртів і $\delta(\text{R}^{13}\text{CH}_3)$ відповідних вуглеводнів

Спирт	$T_m, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$	$\delta(\text{R}^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_\beta^1\text{H})$
			м.ч.		
Етанол	170	92.1	5.9*	15.4	1.2
<i>n</i> -Пропанол	180	94.2	-0.5*	13.0	1.6
<i>i</i> -Пропанол	135	84.8	39.8*	24.3	1.2
<i>n</i> -Бутанол	160	90.0	0.0*	13.6	1.5
<i>i</i> -Бутанол	175	93.1	-2.0*	11.4	1.75
2-Бутанол	110	79.6	36.1**	22.3	1.17
Метоксипропанол-2	160	90.0	23.5**	19.0	1.1 (3.2)
1-Фенілетанол	105	78.6	42.6**	24.0	1.45
Циклогексанол	120	81.7	39.9*	22.8	1.9
Тетрагідрофурфуриловий спирт	210	100.4	-11.4**	9.9	3.9

* Взяті з роботи [8]; ** розраховані $\delta(^{17}\text{O}) = 3.83 \cdot \delta(^{13}\text{CH}_3) - 49.3$.

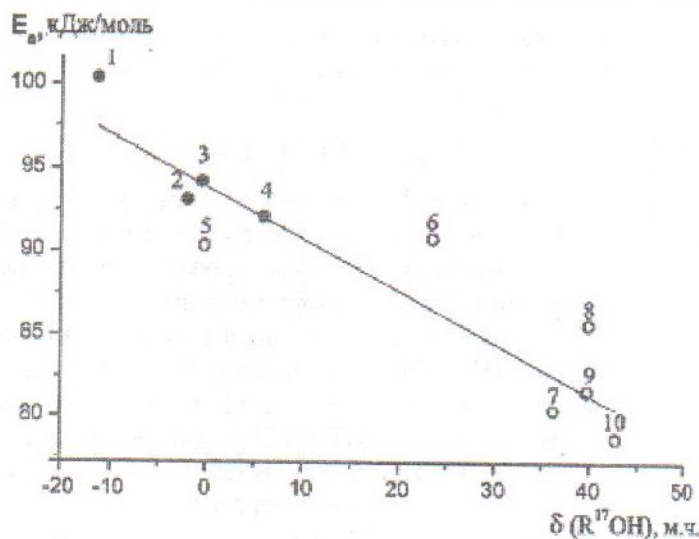


Рис. 4. Кореляція між енергією активації дегідрування спиртів на $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі і хімічним зсувом $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ первинних (●) і вторинних (○) спиртів: 1 — тетрагідрофурфуриловий спирт; 2 — *n*-пропанол; 3 — *n*-бутанол; 4 — етанол; 5 — *i*-бутанол; 6 — метоксипропанол-2; 7 — 2-бутанол; 8 — *i*-пропанол; 9 — циклогексанол; 10 — 1-фенілетанол.

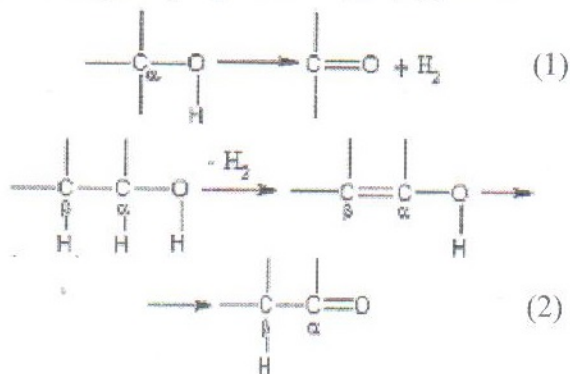
стина на атомі кисню молекули спирту (його нуклеофільність), тим вища здатність спирту до дегідрування на металічній міді. Це вказує на те, що першою стадією реакції може бути хемосорбція спирту на міді, яка є донором електронів, і менш нуклеофільні спирти хемосорбуються краще.

Таким чином, по здатності до дегідрування на $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі досліджені спирти розташовуються в такому порядку: 1-фенілетанол $\geq$ 2-бутанол $>$ циклогексанол $>$ *i*-пропанол $>$ метоксипропанол-2 $\geq$ *n*-бутанол $>$ етанол $\geq$ *i*-бутанол $>$ *n*-пропанол $\gg$ тетрагідрофурфуриловий спирт.

Слід відмітити, що подібна кореляція спостерігається між константами швидкості k (моль/кг_{кат}/год) дегідрування ряду вторинних спиртів при 200 °С на міді, нанесеній на кізельгур [3], і розрахованим хімічним зсувом $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$. А саме, по активності: 1-фенілетанол ($k=464$; $\delta=42.6$) $>$ 4-метил-2-пентанол ($k=247$; $\delta=38.4$) $>$ 3-метил-2-бутанол ($k=213$; $\delta=25.4$). Проте ізопропанол ($k=158$; $\delta=39.8$), 2-бутанол ($k=128$; $\delta=36.1$) та циклогексанол ($k=107$; $\delta=39.9$) випадають з цього ряду активності [3].

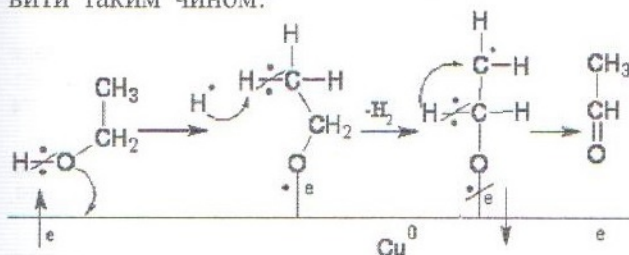
За даними робіт [4, 5], спостерігається дещо відмінний від встановленого нами ряду активності: *i*-пропанол $>$ *n*-пропанол $>$ *i*-бутанол $>$ етанол $>$ метоксипропанол-2 $\gg$ тетрагідрофурфуриловий спирт. Тобто відмінності у здатності до дегідрування, відносно етанолу, спостерігаються для *n*-пропанолу, *i*-бутанолу і метокси-2-пропанолу. Перш за все, це пов'язано з тим, що автори [4, 5] досліджували дегідратацію спиртів при 360 °С на оксидному $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -каталізаторі, а ми — на відновленому $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі, де активними центрами є кластери металічної міді.

Звертаємо увагу ще на такий експериментальний факт: нам не вдалося зафіксувати виділення водню і утворення відповідних альдегідів у ТПР-спектрах перетворення метанолу, гідроксиацетону і бензилового спирту на $\text{Cu}^0/\text{ZnZrAl}$ -каталізаторі. Загальним для $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ і PhCH_2OH є відсутність атомів водню при C_β атомі вуглецю, а в метанолі їх взагалі не існує. Для спиртів з високою здатністю до дегідрування ($T_m=110-160$ °С) хімічні зсуви їх C_βH протонів $\delta(\text{RC}_\beta^1\text{HCH}_2\text{OH})$ знаходяться в межах 1.1–1.4 м.ч. (таблиця). Виключенням є циклогексанол з $T_m=110$ °С і $\delta(\text{C}_\beta^1\text{H})=1.9$ м.ч. Для тетрагідрофурфурилового спирту з низькою електронною густиною на C_βH атомах водню ($\delta(\text{C}_\beta^1\text{H})=3.9$ м.ч.) реакція дегідрування характеризується максимальною енергією активації ($T_m=210$ °С, $E_a=100.4$ кДж/моль) (таблиця), що вказує на важливу роль атомів водню при C_β атомах спиртів у процесі їх дегідрування.



У літературі [2, 5] розглядають “карбонільний” (1) та “енольний” (2) механізми дегідрування спиртів. Перший передбачає розрив O—H і C_α—H зв’язків, а другий — розрив C_β—H і C_α—H зв’язків. Проте наведені схеми не пояснюють причину розриву цих зв’язків.

Враховуючи одержані результати, механізм дегідрування спиртів, на прикладі етанолу, за участю металічної міді можна представити таким чином:



Реакція починається з хемосорбції етанолу по атому кисню на кластері міді. При цьому кисень “обмінює” атом водню на електрон із зони провідності Cu⁰. Це може бути цілком вірогідним внаслідок близької електронегативності водню і міді — 2.1 та 1.9 за Полінгом та нульової енергії ширини забороненої зони для електронів у зоні провідності, яку утворюють валентні 3d¹⁰ і 4s¹ електрони міді [10]. Утворений H[•] атакує зв’язок H—C_β з більшою електронною густиною на атомі водню (δ(H¹) = 1.2 м.ч.), ніж на H—C_α (δ = 3.7 м.ч.). При цьому формується молекула водню і нестабільна перехідна структура з неспареним електроном на атомі C_β. Імовірно, це є лімітуючою стадією процесу. Далі кисень віддає “позичений” електрон міді з утворенням ацетальдегіду.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ СПИРТОВ НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ: КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ δ(R¹⁷OH)

В.В.Брей*, А.М.Мылин

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

* e-mail: brei@ukr.net

Методом десорбционной масс-спектрометрии исследовано дегидрирование первичных и

вторичных спиртов на Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃-катализаторе. Установлена корреляция между энергией активации реакции и химическим сдвигом δ(R¹⁷OH) исследованных спиртов. Показано, что способность спиртов к дегидрированию уменьшается с повышением их нуклеофильности. Предложен механизм дегидрирования спиртов на кластерах металлической меди.

К л ю ч е в ы е с л о в а: Cu-содержащие катализаторы, дегидрирование спиртов, температурно-программированная реакция, химический сдвиг.

DEHYDROGENATION OF ALCOHOLS OVER COPPER CATALYST: CORRELATION BETWEEN THE ACTIVATION ENERGY OF REACTION AND CHEMICAL SHIFT δ(R¹⁷OH)

V.V.Brei*, A.M.Mylin

Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: brei@ukr.net

The dehydrogenation of primary and secondary alcohols over Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ catalyst have been studied using a desorption mass-spectrometry technique. The correlation between activation energy of reaction and chemical shift δ(R¹⁷OH) of studied alcohols was found. It is shown that ability of alcohols to dehydrogenation decreases with increase of their nucleofility. The mechanism of alcohol dehydrogenation on metal copper clusters was proposed.

К е у w o r d s: Cu-containing catalysts, dehydrogenation of alcohols, temperature-programmed reaction, hemical shift.

ЛІТЕРАТУРА

1. Огородников С.К. Справочник нефтехимика. -Л.: Химия, 1978. -Т. 2.
2. Handbook of Heterogeneous Catalysis (Second ed.) / Eds.: G.Ertl, H.Knozinger, F.Schuth, J.Weitkamp. -New York: Wiley-VCH, 2008. -Vol. 8.
3. Hajek M., Kochloefl K. Effect of structure on the rate of dehydrogenation of secondary alcohols on a copper catalyst // Collect. Czech. Chem. Commun. -1969. -34. -P. 2739–2752.
4. Gulkova D., Kraus M. Dehydrogenation of substituted alcohols to aldehydes on zinc oxide-chromium oxide catalysts // Collect. Czech. Chem. Commun. -1992. -57. -P. 2215–2226.
5. Gulkova D., Kraus M. Substituent effects on the rate of dehydrogenation of primary and secondary

- alcohols // *J. Mol. Catal.* -1994. -87. -P. 47–55.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.
 7. Шаранда М.Е., Прудиус С.В., Брей В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на катализаторе Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 12. -С. 78–82.
 8. Crandall J.K., Centeno M.A. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance. 1. Alcohols // *Org. Chem.* -1979. -44, № 7. -P. 1183–1184.
 9. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. -М.: МИР, 1969. -Т. 2.
 10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. -М.: Наука, 1978.
 - rate of dehydrogenation of secondary alcohols on a copper catalyst. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1969. 34: 2739.
 4. Gulkova D., Kraus M. Dehydrogenation of substituted alcohols to aldehydes on zinc oxide-chromium oxide catalysts. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1992. 57: 2215.
 5. Gulkova D., Kraus M. Substituent effects on the rate of dehydrogenation of primary and secondary alcohols. *J. Mol. Catal.* 1994. 87: 47.
 6. Krylov O.V. *Heterogeneous catalysis*. (Moskow: ICC "Academicbook", 2004). [in Russian].
 7. Sharanda M.E., Prudius S.V., Brei V.V. One-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol on a catalyst Cu / ZnO-ZrO₂—Al₂O₃. *Ukr. chem. journ.* 2008. 74 (12): 74. [in Russian].
 8. Crandall J.K., Centeno M.A. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance. 1. Alcohols. *Org. Chem.* 1979. 44 (7): 1183.
 9. Emsli D., Finey D., Satklif L. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Vol. 2. (Moskow: MIR, 1969). [in Russian].
 10. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. (Moskow: Nauka, 1978). [in Russian].

REFERENCES

Надійшла 11.04.2017

UDC 661.183.126

N.V.Sych*, S.I.Trofymenko, V.M.Vikarchuk, M.M.Tsyba, L.A.Kupchyk, M.F.Kovtun

POROUS STRUCTURE CHARACTERIZATION AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVE CARBON PRODUCED BY CHEMICAL ACTIVATION OF LIGNOCELLULOSIC RAW MATERIALS

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: nataliya_sych@ukr.net

By chemical activation with phosphoric acid samples of active carbons from novel lignocellulosic raw material – dogwood stone have been prepared. It was found that activated carbons have developed high specific surface area ($S_{BET} = 980\text{--}2100\text{ m}^2/\text{g}$) and total pore volume ($V_{tot} = 0,45\text{--}1.0\text{ cm}^3/\text{g}$). By varying the degree of impregnation with phosphoric acid, the optimal coefficients of impregnation ($IR = 1.0\text{--}1.25$), allowing to obtain activated carbons with a maximum characteristics of the porous structure, have been determined. The sorption capacity of produced carbons in relation to ions of heavy metals (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) have been investigated. The studied adsorption process obeys the Langmuir isotherm.

Keywords: dogwood stone, chemical activation, porous structure, activated carbons, heavy metals removal, adsorption properties.

INTRODUCTION. Currently metals are the most common contaminants of water resources, which cause great challenges for the environment and the health of the population. Often, the main sources of pollutants of natural water are industrial enterprises [1]. Emissions into the atmosphere and wastewater create prerequisites for getting of heavy metals in soil, groundwater and open water, as well as in plants, animals and body, as a consequence, in the human body. Ions of heavy metals are stable and persistent pollutants in the environment because they do not decompose or degrade.

Sorption technologies traditionally used for the extraction of heavy metals from aqueous solutions, are quite effective [2]. However, despite of widespread use of carbon adsorbents in liquid phase and gas phase processes, sorption technologies remain costly.

The main disadvantage of adsorption extraction methods include low efficiency, short lifetime of adsorbents often caused by low regenerative capacity, and definitely worth. It is possible to make sorption methods more effective, primarily due to the selection or development of inex-

pensive adsorbents, selective to removable impurities. In this regard, lignocellulosic waste agricultural processing may be considered as a very suitable material for obtaining cheap adsorbents that do not require regeneration [2–4].

Among the feed stock of lignocellulosic origin dogwood stone attracts attention as it is widespread in Ukraine. Previously authors [5, 6] have shown the effectiveness of processing of this raw material through carbonization, followed by steam activation, resulted high porous sorption materials with specific surface BET area $1600\text{ m}^2/\text{g}$.

During the processing of lignocellulosic waste the chemical activation by phosphoric acid [7, 8] is often used, which allow to improve the uniformity of carbons, to low the temperature of the process and to make energy-saving technology under the processing.

The aim of this work is the preparation of highly porous activated carbons from dogwood stone by chemical activation with phosphoric acid, to study the characteristics of the porous structure of received materials, as well as the determination of their sorption capacity in with respect of methylene blue and heavy metal ions.

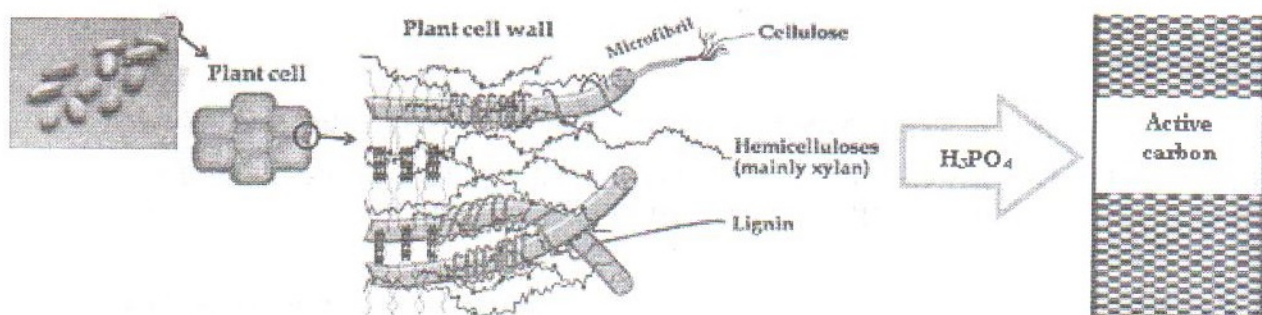


Fig. 1. Schematic drawing of dogwood stone processing into active carbons by chemical activation.

EXPERIMENTAL PART. Dogwood stone was grounded and sieved to obtain particle size 0.5–1.0 mm. 20 g of dried stone was impregnated with 50 ml of phosphoric acid solution with concentration adjusted to obtain desired impregnation ratio. Dogwood stone was soaked for 1 h and then dried at 180 °C in air for 2 h. Impregnated stone was placed in tubular quartz reactor and heat treated at 400 °C for 1 h in a flow of argon (0.5 l/min). Schematic drawing is presented in Fig. 1. After carbonization, the residual phosphoric acid was eliminated from carbon by extensive washing with hot water in Soxhlet extractor until neutral pH of wash water. The impregnation ratio (*IR*) is defined as mass ratio of dry H₃PO₄ to dry precursor.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at 77 K using NOVA 2200 (Quantachrome, USA) volumetric adsorption analyzer. Prior to the measurements, all samples were degassed overnight at 200 °C under vacuum for 16–20 hrs. The surface area of the samples under study was assessed by the standard BET method, using nitrogen adsorption data in the relative pressure range from 0.05–0.3. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. Mesopore pore volume is calculated as the difference between the total pore volume and micropore volume. Pore size distributions (PSD) were calculated using the QSDFT model [9].

To study the sorption of Cd²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ individual solutions at concentrations of 10, 20, 30, 40 and 50 mg/l have been prepared. Sorption tests were conducted in conditions of static in the ratio S : L = 1:250 for 6 h with constant shaking. After the sorption equilibrium was established the mixture was filtered.

The definition of the metals content in filtrate was carried out by means of atomic absorption method for spectrometer C 115 M.

Sorption capacity was determined by the formula:

$$A = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

where *A* — the adsorption, mg/g; *C*₀ — initial concentration of solution, mg/l; *C*_{eq} — equilibrium solution concentration, mg/l; *V* — the volume of the filling solution, ml; *m* — mass of the sample, g.

Adsorption selectivity, expressed by distribution coefficient of the metal ion between the solid phase and solution, has been calculated by the formula:

$$K_p = A \cdot 1000 / C_p, \quad (2)$$

where *K*_p — distribution coefficient, ml/g; *C*_p — solution concentration after contact with coal, mg/l; *A* — the value of adsorption, mg/g.

RESULTS AND DISCUSSIONS. To choose the appropriate sample for carrying out studies on sorption — investigations on heavy metal ions removal from aqueous solutions, experiments on the establishment of optimal coefficient of impregnation were performed.

Impregnation ratio (*IR*) has a profound effect of development of porosity for chemically activated carbons. That is why the most attention has been concentrated on revealing influence of impregnation ratio on porous structure of obtained carbons. Investigations were carried out at 400 °C, changing the ratio of raw material/H₃PO₄. At introduction of small amounts of phosphoric acid in the lignocellulosic matrix (*IR* = 0.5–0.75) bulk density of the final product was achieved 0.44–

0.45 g/cm³. Sorption pore volume on benzene was 0.44 cm³/g. With an increase of the coefficient of impregnation up to 1.0–1.25 g/cm³ bulk density was significantly decreased to 0.36 g/cm³. Yield of the product was 45–46 %. Sorption pore volume increased sharply proportionally to the amount of a phosphoric acid. When $IR = 0.5$ sorption pore volume was equal to $V_S = 0.33$ cm³/g, and when $IR = 1.25$ reached 0.80 cm³/g. Thus, it was found that the optimal ratio of raw material/H₃PO₄ are $IR = 1.0$ and 1.25, that corresponds to the preparation of activated carbon with a maximum capacity of sorption pore for benzene (0.77 and 0.80 cm³/g).

Evaluation of the porous structure is an important characteristic taken into account in the sorption studies. Fig. 2 shows the sorption-desorp-

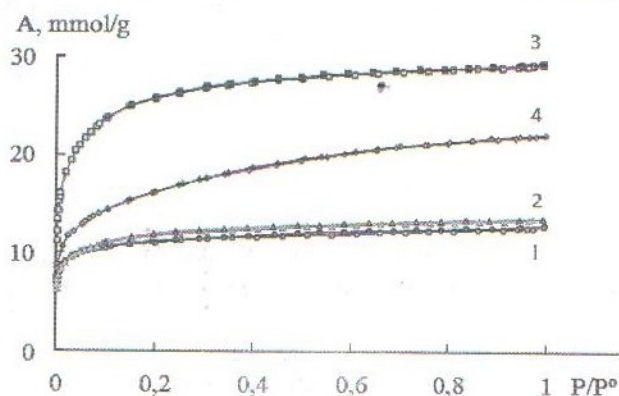


Fig. 2. Sorption-desorption isotherms (A), for samples of activated carbons with different coefficients of impregnation: 1 — 0.5; 2 — 0.75; 3 — 1.0; 4 — 1.25.

tion isotherms of nitrogen for activated carbons derived from cornel stone with different degrees of impregnation with H₃PO₄ at 400 °C and activation time — 1 h. According to the IUPAC classification [10] nitrogen isotherms obtained at the coefficients of impregnation $IR = 0.5$ and 0.75 refer to the type I, which is preferably characteristic of microporous adsorbents. Nitrogen adsorption isotherm at carbons obtained with coefficients impregnation $IR = 1.0$ and $IR = 1.25$, occupy an intermediate position between the isotherms of Type I and Type II. The initial segment of the isotherms corresponds to the Type I and is characterized by the presence of micropores. At higher P/P^0 (greater than 0.2) increase in the

Table 1

Characteristics of the porous structure of activated carbons obtained with different impregnation coefficients *

IR	BET, m ² /g	V_S , cm ³ /g	V_{mi} , cm ³ /g	V_{me} , cm ³ /g	V_{mi}/V_S , %
0.50	933	0.44	0.34	0.346	77
0.75	979	0.47	0.38	0.315	81
1.00	2169	1.00	0.80	0.667	80
1.25	1319	0.77	0.32	0.371	42

* IR — impregnation coefficients; BET — specific surface area; V_S — total pore volume; V_{mi} — micropore volume; V_{me} — mesopore volume; V_{mi}/V_S — micropore part.

amount of adsorbed nitrogen-convertible is observed, which is typical for isotherms of Type II which are characterized by unlimited monolayer-multilayer adsorption.

When the impregnation coefficient reaches $IR = 1.25$ the thickening of the walls between the pores takes place, thereby micropores become consolidated and merged and form mesopores. In turn, mesopores are also consolidated and form macropores not able to absorb molecules of nitrogen. As a result of such transformations the BET specific surface area decreases sharply (Table 1).

Impregnation of raw material to reaching the impregnation coefficients $IR = 0.5$ –0.75 leads to the production of activated carbons with sufficiently high specific surface area (930–980 m²/g). By increasing the coefficient of impregnation of $IR = 1.0$ BET specific surface area increases sharply and reaches 2170 m²/g, while the micropore volume is 0.8 cm³/g. With a further increase of $IR = 1.25$ BET specific surface area drops to 1319 m²/g, sharply reduced the volume of the micropores of 0.32 cm³/g and a mesopore volume increases. This indicates on redistribution of pore size due to the formation of meso- and macroporous structure.

Fig. 3 shows the curves of the differential distribution of pore sizes according to the model, which describes the slit like-cylindrical pores (QS-DFT). Curves are characterized by the presence of two peaks with the effective radii 1.17–1.22 nm and 2.0–2.44. The analysis of represented curves

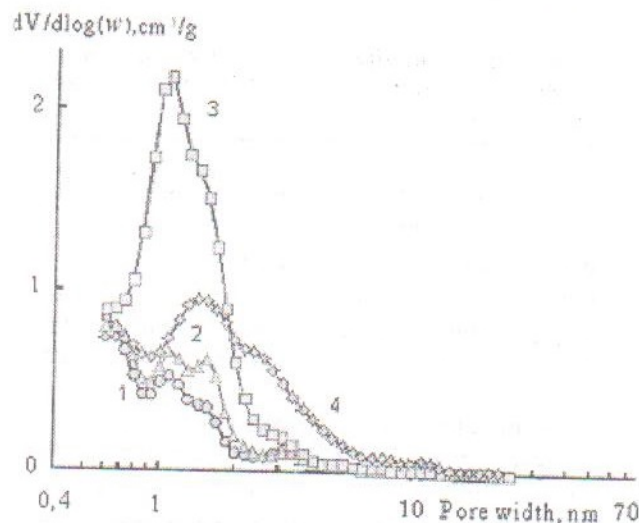


Fig. 3. Curves of differential pore volume distribution for the samples with different coefficients of impregnation: 1—0.5; 2—0.75; 3—1.0; 4—1.25.

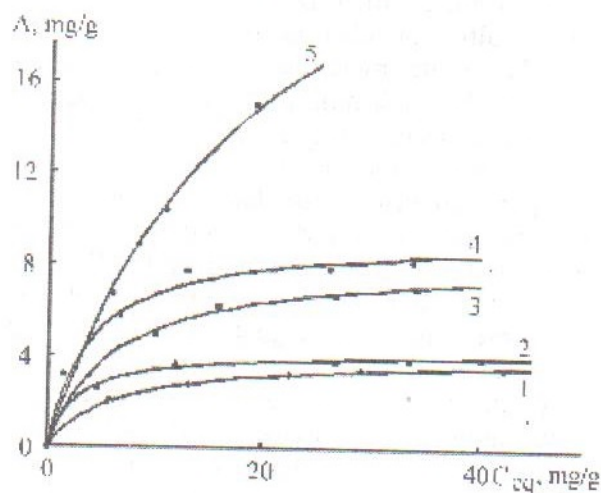


Fig. 4. Sorption isotherms of Ni^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cr^{3+} (3), Cu^{2+} (4), Cd^{2+} (5) ions for activated carbon obtained by chemical activated with phosphoric acid with the coefficient of impregnation $IR=1.0$.

show that in this area the dimensions of pore volume increases with increasing impregnation ratio of 0.5 to 1.0, and a further increase of IR up to 1.25 results in a sharp drop of this index. Analyzing the region of 3–10 nm, it may be seen that for coals obtained with coefficients impregnation $IR=0.5-0.75$ porous structure develops slightly. With an increase in the coefficient of impregnation $IR=1.0-1.25$, a sharp increase in pore size

of 3.7 nm. This testifies about the preferred development of mesopores using impregnation ratios 1.0 and 1.25.

As may be seen from Fig. 4, under the increasing of equilibrium concentration up to 14–15 mg/g the adsorption capacity of ions Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} increases. At higher concentrations, it is practically not changed, indicating that saturation of the adsorbent and the adsorption reaches the limit values. At the same time, for Cd^{2+} ions there is a constant increase in the sorption capacity of the investigated concentration range (up to 20 mg/l). Complete saturation of adsorbent with Cd^{2+} ions to be expected at higher equilibrium concentrations. The distinctive character of the sorption of Cd^{2+} compared to the sorption of other ions suggests the availability of using carbons from dogwood stones to separate of cadmium ions from the rest ions at high concentrations (20 mg/l).

The obtained adsorption isotherms were calculated by Langmuir equation:

$$a = a_0 \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}}, \quad (3)$$

where C_{eq} — equilibrium concentration, mg/l; a_0 — the value of maximum adsorption, mg/g; K — constant.

Table 2 shows the limiting values of the adsorption, constants of Langmuir equation and the correlation coefficient. The correlation coefficients are enough high for all the studied ions, which attests about the correspondence of the Langmuir model to experimental data. As can be seen, the values of maximum adsorption, calculated

Table 2

Langmuir isotherm parameters calculated for different metal ions

Metal ions	Constants of Langmuir isotherms		
	a_0 , mg/g	K	R^2
Cu	9.3	0.2523	0.978
Zn	4.3	0.3823	0.994
Cr	8.4	0.1575	0.988
Ni	4.1	0.1617	0.989
Cd	15.1	0.0505	0.967

using this equation are also in good agreement with the experimental data.

Studies suggest the prospects for further work in the field of processing dogwood stone in highly porous carbons. Such processing, from the one hand, organically solve the problem of disposal of these agricultural wastes, and, on the other hand, serve as a source of low cost raw material for producing activated carbon, which, in turn, may be used to improve the environmental situation.

CONCLUSIONS. In this study, active carbons from novel lignocellulosic raw material — dogwood stone have been successfully prepared by chemical activation with phosphoric acid. It was found that activated carbons have high developed specific surface area ($S_{\text{BET}} = 980\text{--}2100 \text{ m}^2/\text{g}$) and total pore volume ($V_{\text{tot}} = 0.45\text{--}1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$). By varying the degree of impregnation with phosphoric acid, the optimal coefficients of impregnation ($IR = 1.0\text{--}1.25$), allowing to obtain activated carbons with a maximum characteristics of the porous structure, have been determined. The sorption capacity of produced carbons in relation to ions of heavy metals (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) have been investigated. A number of sorption activity of the investigated ions under standard conditions corresponding equilibrium concentration $C_{\text{eq}} = 10 \text{ mg/l}$. The studied adsorption process obeys the Langmuir isotherm.

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГІЛЛЯ, ОТРИМАННОГО ХІМІЧНИМ АКТИВУВАННЯМ ЛІГНОЦЕЛЮЗОЗНОЇ СИРОВИНИ

Н.В.Сич*, С.І.Трофименко, В.М.Вікарчук, М.М.Цыба, Л.А.Купчик, М.Ф.Ковтун

*Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, вул. генерала Наумова, 13,
Київ, 03164, Україна*

* e-mail: nataliya_sych@ukr.net

Отримано активоване вугілля з нової лігноцелюзоної сировини — кизилівих кісточок шляхом фосфорнокислотного хімічного активування. Встановлено, що активоване вугілля має добре розвинену питому поверхню ($S_{\text{BET}} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2/\text{г}$) та сумарний об'єм пор ($V_{\text{tot}} = 0.45\text{--}1.0 \text{ см}^3/\text{г}$). Зміною коефіцієнта просочення фосфорною кислотою визначено оптимальний коефіцієнт ($IR = 1.0\text{--}1.25$), що дозволяє одержувати активоване вугілля з мак-

симальними характеристиками поруватої структури. Досліджено сорбційну здатність вугілля по відношенню до іонів важких металів (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Сорбційний процес знаходиться у відповідності до ізотерм Ленгмюра.

Ключові слова: кизиліві кісточочки, хімічне активування, порувата структура, видалення важких металів, сорбційні властивості.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ АКТИВИРОВАНИЕМ ЛИГНОЦЕЛЛЮЗОЗНОГО СЫРЬЯ

Н.В.Сыч*, С.И.Трофименко, В.М.Викарчук, Н.Н.Цыба, Л.А.Купчик, М.Ф.Ковтун

*Институт сорбции и проблем эндоекологии
НАН Украины, ул. генерала Наумова, 13,
Киев, 03164, Украина*

* e-mail: nataliya_sych@ukr.net

Получен активированный уголь из нового лигноцеллюлозного сырья — кизилевых косточек путем фосфорнокислотного химического активирования. Установлено, что активированный уголь имеет хорошо развитую удельную поверхность ($S_{\text{BET}} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2/\text{г}$) и суммарный объем пор ($V_{\text{tot}} = 0.45\text{--}1.0 \text{ см}^3/\text{г}$). Изменением коэффициента пропитки фосфорной кислотой определен оптимальный коэффициент ($IR = 1.0\text{--}1.25$), что позволяет получать активированный уголь с максимальными характеристиками пористой структуры. Исследована сорбционная способность полученного угля по отношению к ионам тяжелых металлов (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Изученный сорбционный процесс соответствует изотермам Ленгмюра.

Ключевые слова: кизилевые косточки, химическое активирование, пористая структура, удаление тяжелых металлов, сорбционные свойства.

REFERENCES

1. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 2008. **157**: 220.
2. Kaiser S., Saleemi A.R., Ahmad M.M. Heavy metal uptake by agro based waste materials. *Environ. Biotechnol.* 2007. **10**: 409.
3. Herschel W., Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel.* 1995. **74**:1786.
4. Sych N.V., Strelko V.V., Puziy A.M., Volynets V.P., Trofymenko S.I. Preparation and characterization of

- novel activated carbon from dogwood stone. *Proc. Intern. Carbon Conf. Carbon-2009*, France, Biarritz, CD-disk, Topic T7, Abstract N328.
5. Sych N.V. Dogwood stone processing into high porous sorption materials. *Ecotechnologies and resource saving*. 2008. **3**: 54.
 6. Sych N.V., Puziy A.M., Strelko V.V., Chubar N.I., Tsyba N.N. Preparation and characterization of novel activated carbon from dogwood stone. ISSHAC-7: Proc. Intern. Symp. (July, 5–11, 2009, Kazimierz Dolny, Poland). P. 63.
 7. Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J. M. D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*. 2005. **43**: 2857.
 8. Girgis B.S., El-Hendawy A. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002. **52**: 105.
 9. Neimark A.V., Lin Y., Ravikovitch P.I., Thommes M. *Carbon*. 2009. **47**: 1617.
 10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**: 603.

Received 03.05.2017