

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 79
январь
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

ВОЛКОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Реалізація біосферних і ноосферних концепцій В.І.Вернадського в роботах Інститута загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України 3

Неорганічна та фізична хімія

ДУРИЛІН Д.О., СУСЛОВ О.М., СОЛОПАН С.О., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Синтез наночастинок і плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ золь-гель методом 7

ТИТОВ Ю.О., БІЛЯВИНА Н.М., МАРКІВ В.Я., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В. Нові шаруваті сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ у системах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_{15}-\text{ABO}_3$ 13

ЧЕБОТАРЬОВ О.М., СНИГУР Д.В., ЄФІМОВА І.С., БЕВЗЮК К.В. Дослідження протолітичних рівноваг у розчинах барвників з використанням функції повного колірного розрізнення 18

ТРОХИМЧУК А.К., ШКОДА І.М., ЛОСЄВ В.М., МЕТЕЛИЦЯ С.І., МІСЧАНЧУК Б.Г. Сорбція металів на кремнеземі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином у присутності унітіолу 22

СИЧ Н.В., КОВТУН М.Ф., ВОЛИНЕЦЬ В.П. Оцінка ефективності антрацитового катіонообміннику при вилученні іонів важких металів 30

ФРЕЙК Д.М., ГОРІЧОК І.В., ЮРЧИШИН Л.Д. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у кристалах германій телуриду $\beta\text{-GeTe}$ 35

СЕМА О.В., ВОЛОЩУК А.Г., КОБАСА І.М. Вплив рН на іонний обмін у системі $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ 40

Органічна хімія

ПОЛЩУК К.А., ІЩЕНКО В.В., БОЙКО В.І., ХИЛЯ В.П., КАЛЬЧЕНКО В.І. Темплатний ефект катіона металу при алкілюванні *трет*-бутилтетрагідроксикалікс[4]арену в ДМСО 45

РОМАНЕНКО М.І., РАК Т.М., ЧЕРЧЕСОВА О.Ю. Синтез, реакції та фізико-хімічні властивості похідних імідазо[1,2-*f*]-, оксазоло[2,3-*f*]ксантинів 50

Хімія високомолекулярних сполук

ШТОМПЕЛЬ В.І., БОЙКО В.В., ДМИТРИЄВА Т.В., РЯБОВ С.В., КРИМОВСЬКА С.К., НЕВМЕРЖИЦЬКА Г.Ф., КОБРИНА Л.В., ЯНОВА К.В. Структурні особливості поліетилену високого тиску, модифікованого комплексонатами та ацетатами металів 56

КІРЕЄВА С.М., СИВЕРГІН Ю.М. Про довговічність тривимірних полімерів олігоєфір(мет)-акрилатів 62

Содержание

Колонка редколлегии

ВОЛКОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Реализация биосферных и ноосферных концепций В.И.Вернадского в работах Института общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

ДУРИЛИН Д.А., СУСЛОВ А.Н., СОЛОПАН С.А., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Синтез наночастиц и пленок $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ золь-гель методом	7
ТИТОВ Ю.А., БЕЛЯВИНА Н.Н., МАРКИВ В.Я., СЛОБОДЯНИК Н.С., ПОЛУБИНСКИЙ В.В. Новые слоистые соединения типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в системах $A^{II}_5B^V_4O_{15}-ABO_3$	13
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., СНИГУР Д.В., ЕФИМОВА И.С., БЕВЗЮК Е.В. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия	18
ТРОФИМЧУК А.К., ШКОДА И.М., ЛОСЕВ В.Н., МЕТЕЛИЦА С.И., МИСЧАНЧУК Б.Г. Сорбция металлов на кремнеземе с иммобилизованным полигексаметиленгуанидином в присутствии унитиола	22
СЫЧ Н.В., КОВТУН М.Ф., ВОЛЫНЕЦ В.П. Оценка эффективности антрацитового катионообменника при извлечении ионов тяжелых металлов	30
ФРЕИК Д.М., ГОРИЧОК И.В., ЮРЧИШИН Л.Д. Термодинамика и кристаллохимия точечных дефектов в кристаллах германий теллурида β -GeTe	35
СЕМА О.В., ВОЛОЩУК А.Г., КОБАСА И.М. Влияние pH на ионный обмен в системе $CdSb-Cu^{2+}-H_2O$	40

Органическая химия

ПОЛИЩУК К.А., ИЩЕНКО В.В., БОЙКО В.И., ХИЛЯ В.П., КАЛЬЧЕНКО В.И. Темплатный эффект катиона металла при алкилировании <i>трет</i> -бутилтетрагидроксиаликс[4]арена в ДМСО	45
РОМАНЕНКО Н.И., РАК Т.Н., ЧЕРЧЕСОВА А.Ю. Синтез, реакции и физико-химические свойства производных имидазо[1,2- <i>f</i>]-, оксазоло[2,3- <i>f</i>]ксантинов	50

Химия высокомолекулярных соединений

ШТОМПЕЛЬ В.И., БОЙКО В.В., ДМИТРИЕВА Т.В., РЯБОВ С.В., КРЫМОВСКАЯ С.К., НЕВМЕРЖИТСКАЯ Г.Ф., КОБРИНА Л.В., ЯНОВА К.В. Структурные особенности полиэтилена высокого давления, модифицированного комплексонатами и ацетатами металлов	56
КИРЕЕВА С.М., СИВЕРГИН Ю.М. О долговечности трехмерных полимеров олигоэфир(мет)-акрилатов	62

Contents № 1

Editorial board's column

VOLKOV S.V., OMELCHUK A.A. Realization of V.I.Vernadskii's biosphere concepts in the works of the V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

DURILIN D.A., SUSLOV A.N., SOLOPAN S.A., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. Sol-gel synthesis of nanoparticles and films of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	7
TITOV Yu.A., BELYAVINA N.N., MARKIV V.Ya., SLOBODYANIK N.S., POLUBINSKII V.V. New layer compounds of $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ -type in the systems $\text{Al}_5\text{B}_4\text{O}_{15}-\text{ABO}_3$	13
CHEBOTARYOV A.N., SNIGUR D.V., YEFIMOVA I.S., BEVZYUK Ye.V. The CIE color differences use for protolytic equilibria study in dyes solutions	18
TROKHYMCHUK A.K., SHKODA I.M., LOSEV V.N., METELITSA S.I., MISCHANCHUK B.G. Sorption of metals on the silica gel with immobilized polyhexamethyleneguanidine in the presence of unithiol	22
SYCH N.V., KOVTUN M.F., VOLYNETS V.P. The evaluation of efficiency of anthracite cationexchanges at the sorbtion of heavy metals ions	30
FREIK D.M., GORICHOK I.V., YURCHISHIN L.D. Thermodynamics and crystal chemistry of point defects in germanium telluride crystals $\beta\text{-GeTe}$	35
SEMA O.V., VOLOSCHUK A.G., KOBASA I.M. Effect of pH on ion exchange system $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$	40

Organic Chemistry

POLYSCHUK K.A., ISCHENKO V.V., BOIKO V.I., KHYLYA V.P., KAL'CHENKO V.I. Template effect of metal cation in the alkylation of tert-butyltetrahydroxycalix[4]arene in DMSO	45
ROMANENKO N.I., RAK T.N., CHERCHESOVA A.Yu. Synthesis, reactions and physicochemical properties of derivatives of imidazo[1,2-f]-, oxazole[2,3-f]xanthines	50

Chemistry of High-Molecular Compounds

SHTOMPEL V.I., BOIKO V.V., DMITRIEVA T.V., RIABOV S.V., KRYMOVSKAYA S.K., NEVMERZHITSKAYA G.F., KOBRINA L.V., YANOVA K.V. Structural characteristics of high-pressure polyethylene, modified by complexonates and acetate metals	56
KIREYEVA S.M., SIVERGIN Yu.M. The problem of durability of three-dimensional polymers of oligoester(meth)acrylates	62

"... новое состояние биосферы, к которому мы, не замечая этого, приближаемся, и есть ноосфера."

В.И. Вернадский

УДК 54:502/54:008

С.В.Волков, А.А.Омельчук

**РЕАЛИЗАЦИЯ БИОСФЕРНЫХ И НООСФЕРНЫХ КОНЦЕПЦИЙ В.И.ВЕРНАДСКОГО
В РАБОТАХ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В.И.ВЕРНАДСКОГО НАН УКРАИНЫ**

Еще в начале XX века наш великий ученый и соотечественник В.И.Вернадский, организатор Академии наук Украины и Химической лаборатории — будущего Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины — обратил внимание на возникающую соизмеримость масштабов хозяйственной деятельности Человека с планетарными природными явлениями и несколько позже выдвинул концепцию о "ноосфере". Но лишь в июне 1972 года Организация Объединенных Наций провела в Стокгольме Первую международную конференцию, на которой было показано, что результаты практической деятельности Человека отрицательно влияют не только на окружающую среду, но и на население планеты в целом. Участники конференции пришли к выводу, что Человек из субъекта, изучавшего экологию животных и растений, в условиях научно-технического прогресса должен стать объектом многосторонних экологических исследований. На конференции было принято, что теоретической основой природоохранной политики человечества может быть разработанное В.И.Вернадским учение о биосфере Земли и преобразование ее в ноосферу.

В.И.Вернадский считал, что одним из необходимых условий существования ноосферы является разумное преобразование природы Земли с целью создания жизни и условий, способных удовлетворять все материальные, эстетические и духовные потребности численно возрастающего ее населения.

На Второй международной конференции по окружающей среде и развитию, состоявшейся в 1992 году в Рио-де-Жанейро, на основе теоретических положений учения В.И.Вернадского о био-

сфере и ноосфере был принят программный документ "Повестка дня XXI века".

По сути, после этих конференций понятийные термины ноосфера и экология приобрели то содержание, которое мы вкладываем в них в настоящее время, а именно — охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

Существенного прогресса в решении сформулированных проблем можно достичь, используя результаты фундаментальных исследований последних лет в области общей и неорганической химии, в том числе и полученные в нашем институте.

Так, по прогнозам специалистов уже в нынешнем тысячелетии почти полностью будут исчерпаны месторождения самых важных для деятельности человека видов природного сырья. К ним, в частности, относятся залежи практически всех благородных и цветных металлов. Более длительный период эксплуатации (100, возможно, и более лет) будут иметь месторождения энергоносителей — нефти, природного газа, урана-235. Примерно на такой же период времени хватит залежей никеля, кобальта, молибдена, марганца, алюминия. Втрое дольше можно будет эксплуатировать месторождения хрома и железа. Наибольшими к настоящему времени (согласно оценкам — более чем на 800 лет) являются запасы угля. В то же время анализ сложившейся ситуации показывает, что извлеченные из природного сырья металлы и их компоненты накапливаются в промышленных и бытовых отходах, так называемом техногенном сырье, в соизмеримых количествах.

Только в техногенном сырье Украины со-

держится алюминия — до 200, свинца — около 100, цинка — 60, титана — до 6, никеля — 3, олова — 2 тыс. т, примерно 0.2—0.3 тыс. т молибдена и кобальта, а также многих других металлов. Около 80 % извлеченных индия и галлия высокой чистоты попадает в промышленные отходы только на стадии изготовления современных полупроводниковых устройств на основе интерметаллических соединений $A^{III}B^V$. Большое, в масштабах страны, количество благородных и платиновых металлов находится в электронных приборах военного и гражданского назначения, утилизация которых после окончания срока эксплуатации, как правило, осуществляется бесконтрольно. Значительный ресурсный потенциал для генерации вольфрама, молибдена и кобальта представляют бронебойные снаряды и некоторые другие элементы военной техники, отходы бурового и твердосплавного инструмента.

Следует также отметить, что содержание металлов в техногенном сырье значительно выше, чем в природном: например, индия и галлия в отходах полупроводниковой промышленности — более чем на два порядка, тяжелых цветных металлов в отходах и полупродуктах цветной металлургии — более чем в десять раз и т.д. Кроме того, подавляющее большинство металлов в техногенном сырье находится в качественно новом состоянии. Это уже не сложные оксидные или халькогенидные соединения, а, в основном, смесь металлов или сплавов, солей минеральных кислот, поэтому на их переработку потребуется значительно меньше энергии и реактивов, чем на переработку минерального сырья.

Отходы металлургической промышленности и вторичное сырье, являясь ценным сырьевым источником для получения стратегически важных металлов, в свою очередь, также наносят значительный ущерб окружающей среде (отработанные свинцовые и кадмий-никелевые аккумуляторы, промышленные стоки гальванических производств, содержащие соединения никеля, хрома, кадмия и т.д.).

По причине качественного и количественного состава техногенного сырья существующие металлургические технологии непригодны для его переработки, нужны принципиально новые, более совершенные.

Приоритет в разработке новых технологических процессов принадлежит Институту общей

и неорганической химии им. В.И.Вернадского — одному из старейших научно-исследовательских институтов Украины. Благодаря фундаментальным исследованиям в области физической химии и электрохимии ионных расплавов в практику цветной металлургии впервые в мире были внедрены новые технологические процессы извлечения свинца, висмута, олова, сурьмы, индия и других металлов из полупродуктов и отходов свинцово-цинкового производства. В основу созданных технологических разработок положены выявленные закономерности массообмена при электролизе в ионных расплавах (перенос с катода на анод, тонкослойный электролиз, использование соединений низших степеней окисления и т.д.).

Практическое значение созданных процессов трудно переоценить. В настоящее время вторичные сырьевые ресурсы в балансе производства цветных металлов могут приобрести доминирующее значение. Так, например, свинец относят к числу наиболее востребованных цветных металлов, причем более 55 % производят из вторичного сырья. По объему промышленного производства (~6 млн. т в год) он занимает четвертое, после алюминия, меди и цинка, место, не уступая им в практическом применении. Примерно 60.4 % мирового потребления свинца приходится на производство аккумуляторов, 23.1 % — изделий специального назначения (защитные листы, трубы, оболочки кабелей и т.д.) и сплавов для разных отраслей промышленности, атомной и военной техники, 16.5 % — на изготовление пигментов для краски и химических соединений. Следует отметить, что доля свинца, расходуемого на производство аккумуляторов, постоянно возрастает. Известные ныне технологические процессы (восстановительная шахтная плавка) характеризуются большим количеством (до 10 % от массы исходного сырья) токсичных отходов (возгоны фильтро-вентиляционных установок), которые содержат до 50 % свинца, 20—25 % связанного хлора и до 5 % серы. Разработанные в ИОНХ НАН Украины технологические процессы лишены этих недостатков.

Не менее привлекательными являются разработки института, использующие ионные расплавы в качестве реакционных сред, направленные на решение актуальных проблем не только ресурсосбережения, но энергетики и экологии.

Общеизвестно, что в отработанном ядерном топливе ныне действующих атомных электростанций накапливается значительное количество долгоживущих радионуклидов, основную массу которых составляет ^{239}Pu . Количество плутония в отработанном топливе АЭС значительно превышает его содержание в арсеналах ядерного оружия. Поэтому одной из главных проблем современности является утилизация не только оружейного плутония, но и отходов АЭС. Не случайно, осознавая угрозу, которую таит в себе такое количество радиоактивных отходов для планеты Земля, мировое сообщество в 2002 году приняло программный документ "A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems", определяющий стратегию развития ядерной энергетики на ближайшее будущее.

В числе предлагаемых к разработке концептуальных решений ядерных реакторов нового поколения одним из наиболее привлекательных является реактор, в котором в качестве носителя ядерного топлива предложено использовать расплавленные солевые смеси определенного состава. Как правило, они состоят из фторидов металлов (литий, бериллий, натрий, цирконий) с небольшими сечениями захвата тепловых нейтронов. В отличие от ныне действующих, в реакторах нового поколения можно использовать в качестве ядерного топлива соединения тория, природные запасы которого значительно превышают запасы урана. В отработанном ядерном топливе не будут накапливаться долгоживущие радионуклиды, в том числе и изотопы ^{239}Pu . Кроме того, созданные реакторы смогут работать в режиме, исключающем возможность возникновения самопроизвольной цепной реакции, станет возможным использование в качестве топлива радиоактивных отходов действующих электростанций и оружейного плутония. И если физика ядерных превращений в реакторах такого типа досконально изучена, то химия расплавленных солевых топливных смесей находится в зародышевом состоянии, несмотря на то, что в Японии и США интенсивно ведутся исследования в данном направлении.

Выполняются исследования по химии расплавленного солевого blankets и в ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины. В частности, установлен механизм коррозионного разрушения конструк-

ционных материалов под действием расплавленной соли-носителя и электронного облучения, выявлены условия, позволяющие уменьшить скорость коррозии, предложены пути регенерации топливных смесей от изотопов с большим сечением захвата нейтронов.

В настоящее время для решения проблем энергетики в качестве альтернативы предлагают водородную энергетику. Водород получают в основном из природного газа ($\sim 8.5 \cdot 10^7$ т/год), при этом выбросы в атмосферу углекислого газа составляют свыше 100 млн.т/год, что противоречит рекомендациям Киотского протокола и других форумов по экологии. Следует также учесть, что примерно 25—40 % природного газа расходуется на покрытие тепловых издержек при конверсии метана в водород. Учитывая, что запасы природного газа могут быть исчерпаны уже в обозримом будущем, а углекислый газ ставит под угрозу экологическую безопасность планеты, поиск новых и совершенствование уже существующих процессов является не менее актуальной проблемой современности.

Анализируя известные методы получения водорода, следует отметить, что наиболее привлекательным и экологически безопасным путем решения данной проблемы является тот, в котором единственным расходным сырьем является вода. Ее запасы на нашей планете оцениваются величиной порядка $1.3 \cdot 10^{18}$ т, что почти на пять порядков величины больше, чем залежей каменного угля. При электролизе вода разлагается на водород и кислород, побочные экологически опасные продукты не образуются. Сегодня электролизом получают всего 10 % водорода, что обусловлено более высокой себестоимостью этого процесса по сравнению с получением методом конверсии метана. Существует несколько подходов к решению проблемы снижения себестоимости "электролитического водорода". Среди них привлекательным является высокотемпературный электролиз воды.

В ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины разработан способ и аппаратное оформление получения водорода из отработанного водяного пара атомных электростанций при электролизе гидратированных расплавов щелочных металлов. По сравнению с электролизом водных растворов данный процесс позволяет получать водород при более высоких плотностях тока (до

3 А/см²) и более низком удельном расходе электроэнергии (примерно на 30 %).

Не менее перспективным путем решения проблем водородной энергетики представляется использование неисчерпаемых запасов солнечной энергии. Одной из нерешенных проблем применения фотоэлектрохимических систем для разложения воды на водород и кислород до последнего времени считалось отсутствие полупроводниковых электродных материалов и растворов электролитов, которые обеспечивали бы высокую эффективность превращения энергии солнечного света в видимой части спектра в электрическую. В ИОНХ НАНУ разработаны электрохимические системы, которые позволяют не только получать водород, но и аккумулировать его, используя в качестве катодов металлы и сплавы, способные образовывать гидриды. Такая фотоэлектрохимическая система может функционировать не только в режиме генератора и накопителя водорода, но и в режиме химического источника тока. Она позволяет обеспечивать не-

прерывную подачу электроэнергии потребителям как при освещении солнечным светом, так и в темноте. Полученные значения к.п.д. превращения солнечной энергии в электрическую составляют 4—5 % и могут быть существенно увеличены за счет повышения к.п.д. электродов. Есть основания полагать, что уже в недалеком будущем подобные системы могут стать основой промышленных установок не только для получения водорода, но и для производства электроэнергии.

Вот далеко не полный перечень технических решений, созданных на основе фундаментальных исследований в области общей и неорганической химии, для обеспечения условий существования *ноосферы* — разумного преобразования первичных и вторичных ресурсов природы Земли, как нам завещал великий естествоиспытатель современности и будущего, основоположник нашего института академик В.И.Вернадский, чье имя с гордостью носит Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины.

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

Поступила 22.11.2012

УДК 546.431'824'814

Д.О.Дурилін, О.М.Суслов, С.О.Солопан, О.В.Овчар, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК І ПЛІВОК $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Методом золь–гель синтезовано нанорозмірні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) та вивчено хімічні перетворення, що при цьому відбуваються. На підкладках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ золь–гель методом одержано однофазні плівки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$; досліджено вплив концентрації гелю та кількості нанесених шарів на синтез плівок. На основі отриманих наночастинок спечено кераміку та показано можливість використання синтезованих матеріалів в якості нелінійних діелектриків.

ВСТУП. Розвиток сучасних систем бездротового зв'язку та радіолокації потребує застосування нових функціональних матеріалів із сукупністю високих електрофізичних властивостей у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні. НВЧ-діелектрики повинні поєднувати в собі низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta$) та високу діелектричну проникність (ϵ) [1]. Ще одна вимога — можливість керувати величиною НВЧ-діелектриків зовнішнім електричним полем. Для цього необхідні так звані нелінійні діелектричні матеріали з високою залежністю діелектричної проникності від величини прикладеного електричного поля. Нелінійні діелектрики насамперед необхідні при створенні електрокерованих варакторів, фазообертачів, ліній передач та інших пристроїв НВЧ-зв'язку [2].

Найчастіше в якості нелінійних діелектриків використовуються тверді розчини $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{-TiO}_3$ [2], для яких характерні високі значення відносного коефіцієнта нелінійності n_R . Проте застосування $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{-TiO}_3$, особливо у плівковому вигляді, лімітовано високим значенням його $\text{tg}\delta$. Тому важливою проблемою залишається створення нових (особливо плівкових) матеріалів з низькою величиною діелектричних втрат поряд із збереженням високих значень ϵ та n_R .

Значний потенціал для створення нелінійних матеріалів саме із низькими втратами демонструють тверді розчини $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT), де $0.2 \leq x \leq 0.3$ [3, 4]. При синтезі матеріалів на основі BZT методом твердофазних реакцій в якості вихідних реагентів зазвичай використовують TiO_2 , ZrO_2 та BaCO_3 . У цьому випадку однофазний продукт утворюється при високій

температурі 1400—1450 °C [3–5]. У літературі також показана можливість одержання нанорозмірних порошків і плівок BZT при більш низькій температурі за допомогою золь–гель методів [5–7]. Проте інформація щодо процесів утворення твердих розчинів та фазових перетворень при золь–гель синтезі BZT у літературі практично відсутня.

Тому мета даної роботи — одержання наночастинок і плівок BZT золь–гель методом, вивчення процесів утворення цих твердих розчинів та фазових перетворень при їх синтезі, а також дослідження можливості використання отриманих матеріалів в якості нелінійних діелектриків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Нанокристалічні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $0.2 \leq x \leq 0.3$ одержували золь–гель методом. Для синтезу 0.1 моль (24.4 г) кінцевого продукту в полімерну матрицю, що складалась із змішаних між собою 4 моль етиленгліколю EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, ч.д.а) та 1 моль безводної лимонної кислоти СА ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, ч.д.а), додавали 75 %-й розчин 2,4-пентандіонату титану в ізопропіловому спирті ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6$) та ретельно перемішували. В отриману суміш вводили відповідну мольну кількість водного розчину оксохлориду цирконію ZrOCl_2 (ос.ч.) та попередньо розчинений в оцтовій кислоті безводний BaCO_3 (ос.ч.). Одержаний таким чином розчин гомогенізували та нагрівали при температурі 135 ± 5 °C до появи в'язкого полімерного гелю жовтого кольору. Гель поступово нагрівали до 350 ± 10 °C, при цьому відбувалась полімеризація гелю з утворенням гумоподібної маси, яка зазнавала піролізу при

температурі $350 \pm 10^\circ\text{C}$ (2 год). Отриманий продукт розтерли в агатовій ступці та прожарювали в тиглі з Al_2O_3 на повітрі при температурі до 1000°C (4 год). З одержаних порошків було виготовлено циліндричні зразки, що потім спікалися при температурі $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ впродовж 4 год.

Для одержання плівок твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) золь-гель методом використовували отриманий за вказаною вище методикою в'язкий гель. Плівки за допомогою установки SCI-20 (Novocontrol Technologies GmbH & Co) на швидкості 4800 об/хв наносили на попередньо підготовлені (витримка в суміші сірчаної кислоти та перекису водню протягом 12 год) підкладки полікристалічного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отримані плівки сушили при 150°C впродовж 1 год, після чого проводили їх термообробку в діапазоні температур $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ та витримували 1 год.

Одержані нанокристалічні порошки та плівки було ідентифіковано рентгенографічним методом за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання). Діелектричні характеристики (ϵ , $\text{tg}\delta$) вимірювали в широкому частотному діапазоні за допомогою імпедансометра PGSTAT-30 (Solartron).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $0.2 \leq x \leq 0.3$ синтезували за технологією [8, 9], вказаною на схемі (рис. 1). У відповідності до цієї схеми, при додаванні до суміші лимонної кислоти та етиленгліколю 75 %-го розчину 2,4-пентандіонату титану ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$) в ізопропіловому спирті суміш стає прозорою. Це свідчить про утворення стійкого хелатного комплексу Ti^{4+} з лимонною кислотою згідно з реакцією (1) [10].

Під час додавання водного розчину оксохлориду цирконію (ZrOCl_2) до одержаної суміші спостерігається утворення комплексу Zr^{4+} за реакцією, подібною до попередньої. При цьому відбувається заміщення спиртових груп у координаційному оточенні комплексу Ti^{4+} гідроксигрупами, що вводяться в реакцію при додаванні водного розчину солі оксохлориду цирконію (реакція (2)) [11].

На наступному етапі при додаванні до розчину лимоннокислих солей титану та цирконію, розчиненого в оцтовій кислоті, карбонату барію відбувається утворення цитрату барію згідно з реакцією (3) [12].

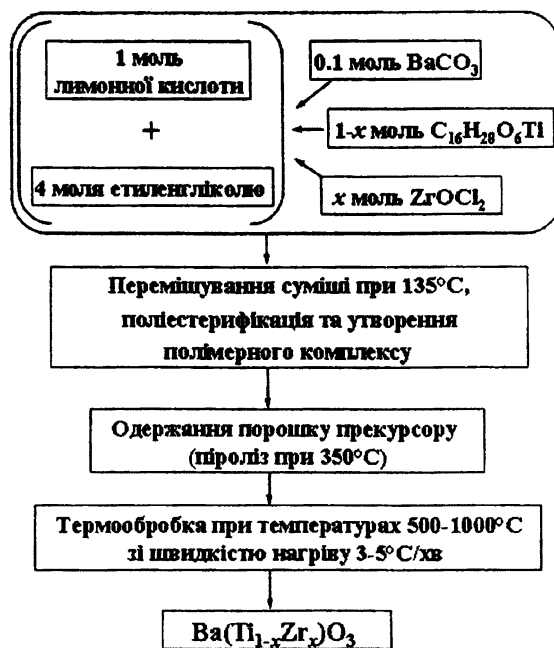
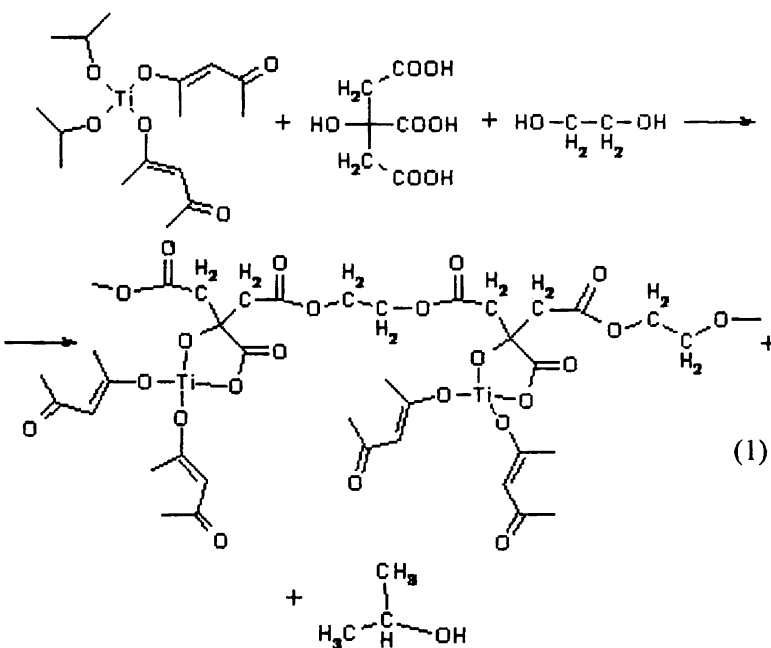
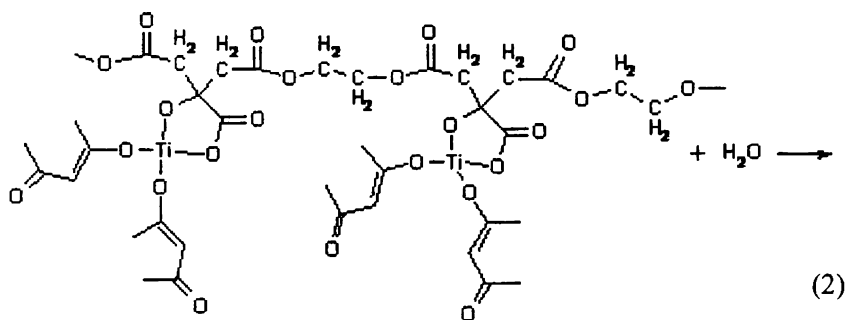


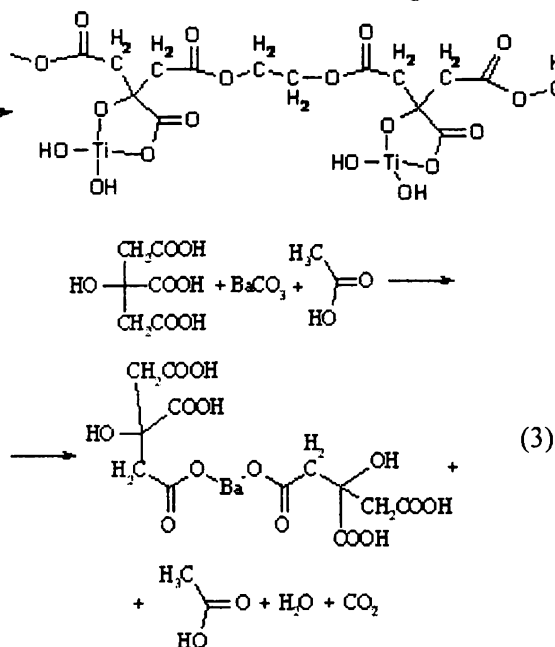
Рис. 1. Схема синтезу твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) золь-гель методом.





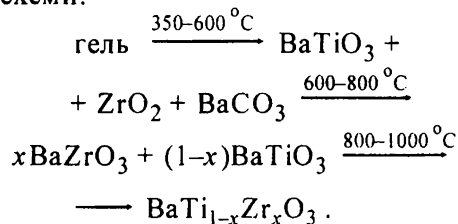
результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2), крім рентгеноаморфного продукту, присутній карбонат барію (BaCO_3). При подальшому нагріванні зразка до 600°C спостерігається утворення титанату барію (BaTiO_3), а також мають місце піки оксиду цирконію (ZrO_2). Як видно з рис. 2 (рентгенограми 3), в діапазоні температур $600\text{—}800^\circ\text{C}$ відбувається взаємодія оксиду цирконію та карбонату барію з утворенням цирконату барію (BaZrO_3). Після термообробки за

температур $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ на рентгенограмах зникають рефлекси BaZrO_3 , в той же час спостерігається зміщення положення піків основної фази (рис. 2, вставка), що свідчить про утворення однофазних твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Таким чином, хімічні перетворення, які мають місце при синтезі BZT у діапазоні температур $350\text{—}1000^\circ\text{C}$, можна представити у вигляді схеми:

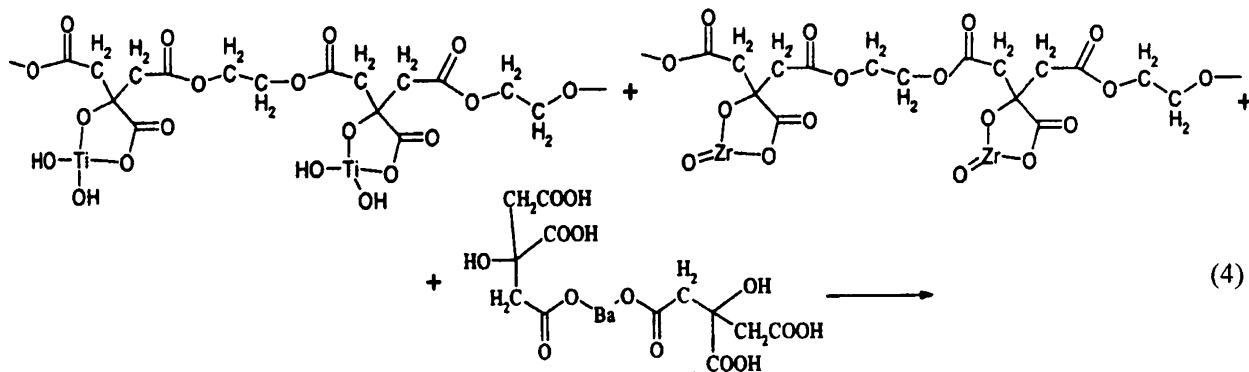


При перемішуванні отриманої суміші солей з етиленгліколем та нагріванні до температури 135°C відбувається процес поліестерифікації комплексів лимонної кислоти та етиленгліколю відповідно до реакції (4), про що свідчить утворення в'язкого гелю світло-жовтого кольору [8].

Після піrolізу (350°C) отриманого гелю, за



Для нанесення плівок твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) золь-гель методом було одержано (за наведеною вище методикою) в'язкі гелі з різною загальною концентрацією іонів



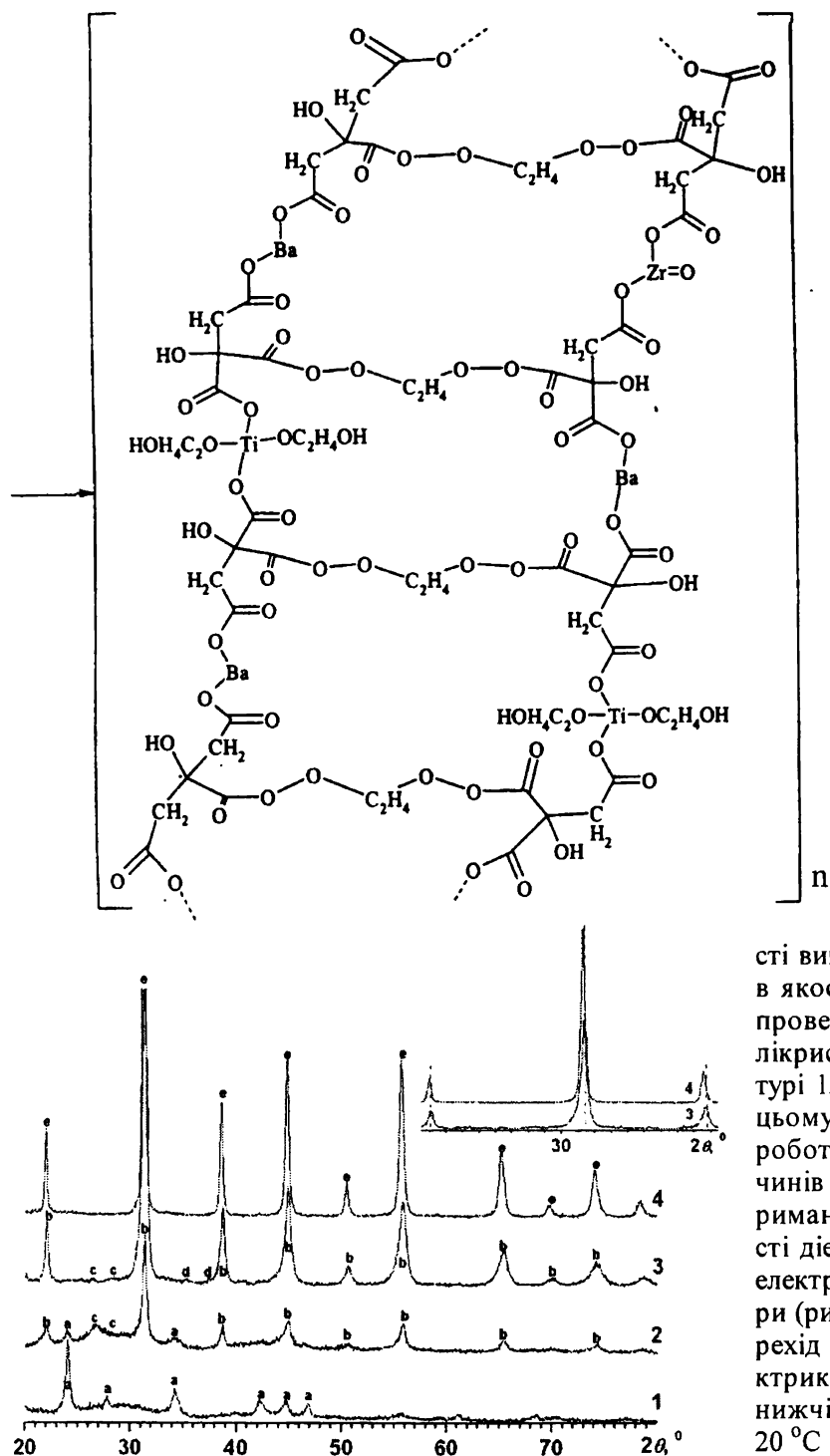


Рис. 2. Рентгенограми нанорозмірних порошків $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) після піролізу 350°C (1) та при різних температурах подальшої термообробки: 600 (2), 800 (3), 1000°C (4). а – BaCO_3 , б – BaTiO_3 , в – ZrO_2 , г – BaZrO_3 , д – BZT. Вставка: характерні піки BaTiO_3 (3) та BZT (4).

металів (0.1 та 0.3 М). У якості підкладок було використано полікристалічний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ході роботи було встановлено, що синтезовані впродовж 1 год при 1000°C плівки BZT є однофазними (рис. 3). За результатами проведених рентгівських досліджень встановлено, що інтенсивність піків $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ помітно зростає зі збільшенням концентрації гелю, а інтенсивність піків підкладки знижується (рис. 3, криві 2, 3), що свідчить про збільшення товщини плівок. Товщина плівок непропорційно залежить від кількості шарів нанесеного гелю, і це може бути пов'язано з частковим розчиненням плівки при наступному нанесенні. Як видно з рис. 3 (криві 3, 4), збільшення кількості шарів від 1 до 5 не приводить до п'ятикратного зростання піків BZT. Слід відмітити, що подальше збільшення кількості шарів при нанесенні недоцільне, оскільки починає відбуватися змив попередніх шарів, що погіршує якість плівок.

З метою вивчення можливості використання отриманих матеріалів в якості нелінійних діелектриків у ході проведення досліджень було спечено полікристалічні матеріали при температурі $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ впродовж 4 год, при цьому використовувались одержані в роботі однофазні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $x=0.2$. Для отриманої кераміки визначено залежності діелектричної проникності (ϵ) та діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) від температури (рис. 4, а). Показано, що фазовий перехід сегнетоелектрик—антисегнетоелектрик спостерігається при температурі нижчій за кімнатну, а в діапазоні $T \geq 20^\circ\text{C}$ цей твердий розчин є параелектриком, що дозволяє очікувати в ньому низьких діелектричних втрат. Згідно з результатами вимірювання нелінійних характеристик спеченої кераміки BZT (рис. 4, б) встановлено, що вони дійсно

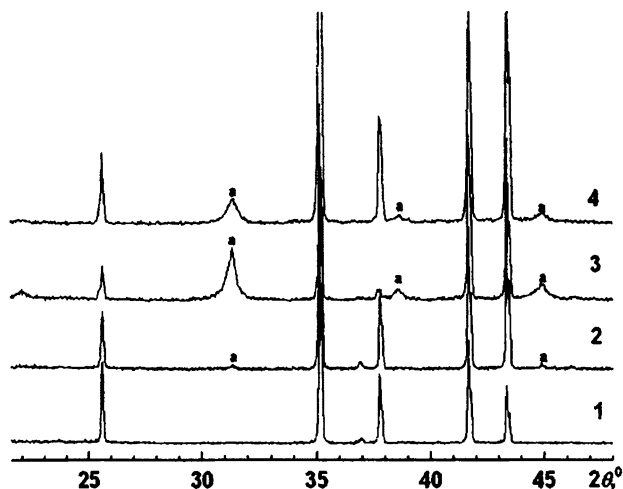


Рис. 3. Рентгенограми підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) та золь-гель плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$), одержаних при 1000 °C із гелів різної концентрації: 0.1 (2), 0.3 М (3). Рентгенограми 2, 3 — 5 шарів плівки, 4 — 1 шар плівки; а — BZT.

мають низькі значення $\text{tg}\delta$ ($\sim 10^{-3}$, на частоті 1 МГц), а також характеризуються високою діелектричною проникністю (~ 4500). Як видно з рис. 4, б, отримана кераміка демонструє високу залежність параметрів (ϵ , $\text{tg}\delta$) від прикладеного електричного поля ($E \sim 4 \cdot 10^6$ В/м). При цьому відносний коефіцієнт нелінійності n_R складає 46.5 % ($\Delta\eta_R\epsilon = (\epsilon(E) - \epsilon(0))/\epsilon(E)$, де $\epsilon(0)$ та E — величини діелектричної проникності відповідно у відсутності та присутності зовнішнього поля), що робить синтезовані матеріали перспективними для створення нелінійних НВЧ-діелектриків.

ВИСНОВКИ. Золь-гель методом синтезовано нанорозмірні порошки та плівки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, де $0.2 \leq x \leq 0.3$. У результаті проведених досліджень з використанням рентгенофазового аналізу було вивчено особливості синтезу часток та плівок BZT. В обох випадках однофазний продукт утворюється при 1000 °C. Встановлено вплив концентрації гелю та кількості нанесених шарів на одержання плівок. Полікристалічні матеріали, отримані на основі нанорозмірних порошоків BZT, характеризуються високими значеннями ϵ та низькими діелектричними втратами, демонструють високий рівень нелінійних властивостей, що робить їх перспективними матеріалами для створення компонентів сучасної апаратури зв'язку.

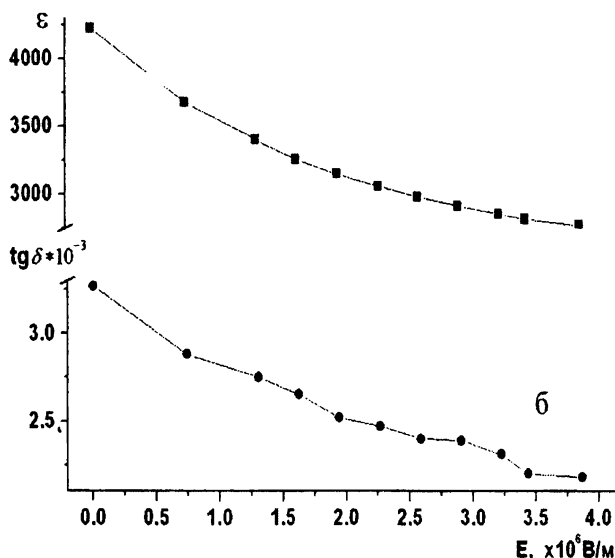
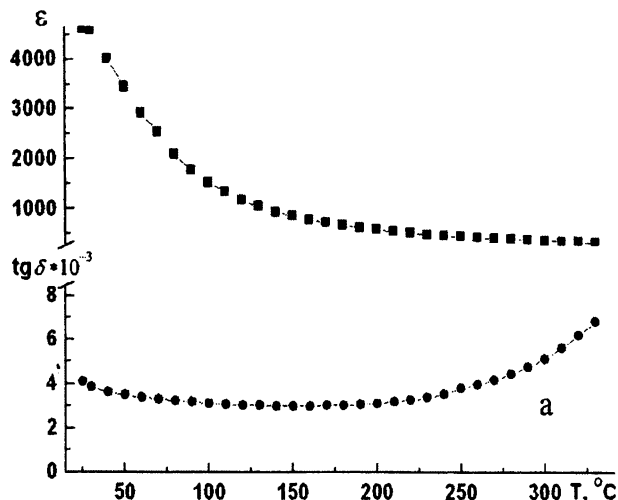


Рис. 4. Залежності електрофізичних параметрів (ϵ та $\text{tg}\delta$) від температури (а) і величини прикладеного електричного поля (б) на частоті 1 МГц для полікристалічних матеріалів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$), спечених при 1430 °C впродовж 4 год.

РЕЗЮМЕ. Методом золь-гель синтезовані нанорозмірні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$); изучены химические реакции, которые при этом происходят. На подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ золь-гель методом получены однофазные пленки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$; исследовано влияние концентрации геля и количества нанесенных слоев на синтез пленок. На основе полученных наночастиц спечена керамика и показана возможность использования синтезированных материалов в качестве нелинейных диэлектриков.

SUMMARY. Nanosize powders of solid solutions $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) were synthesized by a sol-gel technique as well as the corresponding chemical reactions have been studied. Single-phase films of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ were deposited on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates by a sol-gel technique as well as the influence of the gel concentrations and number of deposited layers on the films production have been examined. Synthesized nanopowders were also utilized for the production of sintered ceramics which has been shown to demonstrate the potential for the implementation as non-linear dielectrics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication. -Oxford, UK: Elsevier Science, 2008.
2. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev Ф.Ф. et al. // J. Electroceram. -2003. -11, № 1–2. -P. 5–66.
3. Mitoseriu L., Ciomaga C.E., Buscaglia V. et al. // J.

- Europ. Ceram. Soc. -2007. -27, №13. -P. 3723–3726.
4. Liang R.-H., Dong X.-L., Chen Y. et al. // Ceram. International. -2007. -33, №6. -P. 957–961.
5. Xu J., Menesklou W., Ivers-Tiffée E. // J. Europ. Ceram. Soc. -2005. -25, №12. -P. 2289–2293.
6. Zhai J., Hu D., Yao X. et al. // Ibid. Soc. -2006. -26, №10. -P. 1917–1920.
7. Qil J.Q., Wangl Y., Chenl W.P. et al. // J. Nanoparticle. -2006. -8, №6. -P. 959–963.
8. Kakihana M. // J. Sol-Gel Science Technology. -1996. -6, № 1. -P. 7–55.
9. Pat. U.S. -Publ. July, 1967.
10. Marek I. Titanium and zirconium in organic synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
11. Makita K. Sol-gel preparation of reflective coatings / Ed. Sumio Sakka. -New York: Kluwer Academ. Publ., 2005. -P. 661–675.
12. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. -London: The Council Soc., 1964. -P. 17–25.

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

Надійшла 04.07.2012

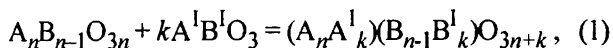
Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський

НОВІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ ТИПУ $A_nB_{n-1}O_{3n}$ У СИСТЕМАХ $A^{II}B^V_4O_{15}-ABO_3$

Досліджено можливість синтезу та проаналізовано критерії утворення сполук типу $A_6B_5O_{18}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою в 18 системах типу $A^{II}_5B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$). Синтезовано чотири нові потрійні п'ятишарові сполуки складу $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ та $Ba_5KNb_5O_{18}$.

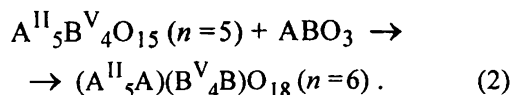
ВСТУП. Прогрес сучасної техніки неможливий без створення нових функціональних матеріалів з особливими електрофізичними властивостями та підвищеними характеристиками. Особливості будови шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС) оксидних сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n=6$ (присутність двовимірних блоків структури типу перовскіту товщиною в 5 шарів октаедрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаедрів $\square O_6$) обумовлюють наявність у них комплексу властивостей, які представляють інтерес для сучасної мікрохвильової техніки [1–8]. Проте на сьогодні чисельність шаруватих сполук $A_6B_5O_{18}$ обмежена, що в поєднанні із недостатністю даних щодо особливостей їх будови суттєво утруднює встановлення для них взаємозв'язків склад—будова—властивість.

З кристалохімічної точки зору утворення нових сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ можна розглядати як “дорощування” числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці сполуки $A_nB_{n-1}O_{3n}$ перовскітом складу $A^I B^I O_3$ за рівнянням:



у результаті чого утворюється нова ШПС, перовскітоподібні блоки якої містять на k шарів октаедрів BO_6 більше, ніж вихідна сполука $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Мета роботи — встановлення можливості одержання і критеріїв утворення нових п'ятишарових сполук загального складу $(A^{II}_5 A^I)(B^V_4 B^I)O_{18}$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$), що описується рівнянням:



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез полікристалічних зразків систем $Ba_5B^V_4O_{15}-A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$), $Ba_5B^V_4O_{15}-A^{III} B^{III} O_3$ ($A^{III} = La, B^{III} = Ga, Sc, In, B^V = Nb, Ta$) проводили за керамічною технологією з попередньо одержаних прекурсорів. Прекурсори $Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$) одержували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК), $LaScO_3$, $LaInO_3$ — термообробкою спільноосаджених гідроксидів. Прекурсори $A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$) та $LaGaO_3$ отримували за керамічною технологією. Полікристалічні зразки систем $Ba_5B^V_4O_{15}-LaFeO_3$ ($B^V = Nb, Ta$) синтезували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів.

Рентгенівські дослідження полікристалічних зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання). Дифрактограми нових сполук знімали в дискретному режимі (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 5 с). Управління процесом зйомки, збором інформації та обробка дифрактограм виконані з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Результати рентгенівських досліджень послідовно термообробленої в інтервалі температур $870-1570$ К (крок 100 К, $\tau=2$ год, з проміжними перетираннями після кожної стадії термообробки) механічної еквімолярної шихти сполук $Ba_5B^V_4O_{15}$ та $A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$) (табл. 1) показали, що при такому типі “дорощування” утворюється лише одна п'ятишарова сполука складу $Ba_5KNb_5O_{18}$.

Після термообробки механічної суміші $Ba_5Nb_4O_{15} + KNbO_3$ при $870, 970$ та 1170 К фазовий склад шихти залишався незмінним. Термообробка при 1270 К на протязі 2 год приводить до утворення багатозфазної системи. Її ос-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад продуктів термообробки у системах $A_5B_4O_{15}-A^I B^I O_3$

Валовий склад	Фазовий склад
$Ba_5B^V_4O_{15} + A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$)	
$Ba_5KNb_5O_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_5KNb_5O_{18}$
$Ba_5KTa_5O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи (на основі $Ba_2KTa_5O_{15}$)
$Ba_5NaNb_5O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Nb_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи + фаза зі структурою типу ПС
$Ba_5NaTa_5O_{18}$	Фаза зі структурою ПС (на основі $Ba(Na_{0,25}Ta_{0,75})O_3$) + фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи (на основі $Ba_2NaTa_5O_{15}$)
$A^{II}_5B^V_4O_{15} - A^{II}B^{IV}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)	
$Ba_6Nb_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_6Nb_4SnO_{18}$
$Sr_6Nb_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$
$Ba_6Ta_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_6Ta_4SnO_{18}$
$Sr_6Ta_4SnO_{18}$	Фаза зі структурою типу ПС + домішки фаз
$Ba_6B^V_4ZrO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$)	Фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи + фаза на основі $Ba_5B^V_4O_{15}$
$Ba_5B^V_4O_{15} - A^{III}B^{III}O_3$ ($A^{III} = La, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)	
$Ba_5LaGaNb_4O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Nb_4O_{15}$ + домішка фази зі структурою тетрагональної бронзи
$Ba_5LaGaTa_4O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою тетрагональної бронзи
$Ba_5LaB^{III}B^V_4O_{18}$ ($B^{III} = Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)	Фаза на основі $Ba_5B^V_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу ПС + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи

П р и м і т к а. На першому місці вказана основна фаза, решта — в порядку зменшення їх вмісту.

новною фазою є сполука складу $Ba_5KNb_5O_{18}$, а також присутні домішки $Ba_5Nb_4O_{15}$, $KNbO_3$ та фази зі структурою типу тетрагональної бронзи. Підвищення температури термообробки до 1370 К (2 год) веде до утворення п'ятишарового ніобату барію калію $Ba_5KNb_5O_{18}$, який містить слідові кількості ($<5\%$) фази зі структурою типу тетрагональної бронзи. Термообробка $Ba_5KNb_5O_{18}$ при 1470 К (2 год) викликає його розклад на фазу зі структурою типу $Ba_5Nb_4O_{15}$ + домішки фази зі структурою тетрагональної бронзи типу $Ba_2KNb_5O_{15}$ та неідентифікованих фаз. Слід окремо відзначити, що $Ba_5KNb_5O_{18}$ є першою індивідуальною шаруватою сполукою типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з атомами лужного елементу в ШПС.

Продукти термообробки зразків еквімолярної шихти решти досліджуваних систем типу $Ba_5B^V_4O_{15} + A^I B^I O_3$ неоднотипні і містять фазу

на основі вихідної сполуки $Ba_5B^V_4O_{15}$ та фази зі структурами типу тетрагональної бронзи та перовскіту (табл. 1).

Дані рентгенівських досліджень продуктів термообробки (1570—1670 К, $\tau=2$ год) шихти СОГК із співвідношенням $A^{II}:B^V:B^{IV}=6:4:1$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$) показали утворення трьох нових (табл. 1) індивідуальних сполук з п'ятишаровою ШПС: $Ba_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_6Ta_4SnO_{18}$ та $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, які є першими олововмісними п'ятишаровими сполуками типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Замість очікуваних п'ятишарових сполук складу $Ba_6Nb_4ZrO_{18}$ та $Ba_6Ta_4ZrO_{18}$ утворюються багатотипні зразки, основними компонентами яких є фаза зі структурою тетрагональної бронзи та фаза на основі вихідної сполуки $Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$). А замість очікуваної п'ятишарової сполуки $Sr_6Ta_4SnO_{18}$ утворюється фа-

за зі структурою типу перовскіту.

Результати рентгенівських досліджень прожарених зразків еквімолярних механічних сумішей $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15} + \text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$, $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$, кінцеві температури термообробки 1570—1670 K) і шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Ba}:\text{La}:\text{Fe}:\text{B}^{\text{V}} = 5:1:1:4$ ($T = 1570$ K) показали відсутність реалізації такого типу “дорошування” числа шарів у перовскітоподібних блоках чотиришарових сполук $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) перовскітами $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) (табл. 1). Багатофазні зразки зазначених систем складаються з основної фази на основі вихідної сполуки $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$, а також фаз зі структурами тетрагональної бронзи та перовскіту.

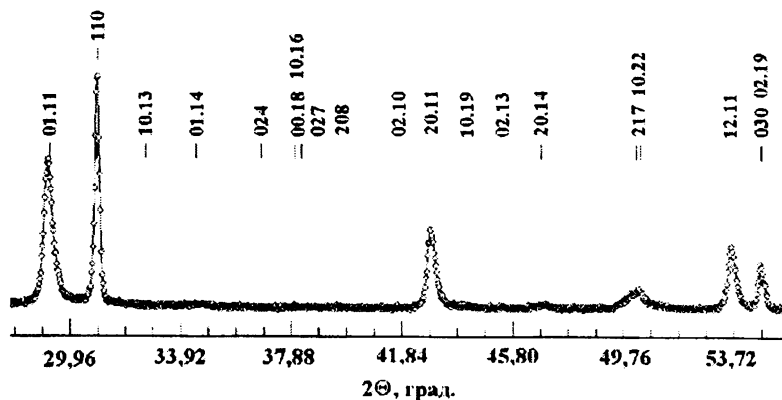
Дифрактограми $\text{Ba}_6\text{B}^{\text{V}}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ та $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ проіндексовано в тригональній сингонії, а аналіз погасань відбиттів і особливості будови ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n=6$ (чергування шарів AO_3 по типу $(\text{gkkkk})_3$ [10]), вказує на належність ШПС цих сполук до центросиметричної просторової групи $R\bar{3}m$. Значення параметрів елементарної комірки зазначених сполук наведені в табл. 2, а результати індексування дифрактограм — в табл. 3 та на рисунку.

Т а б л и ц я 2

Періоди кристалічних ґраток (нм) нових сполук типу $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ (пр.гр. $R\bar{3}m$)

Сполука	Періоди кристалічної ґратки
$\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$	$a = 0.57840(7)$, $c = 4.2532(5)$
$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$	$a = 0.5798(1)$, $c = 4.263(1)$
$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	$a = 0.58021(3)$, $c = 4.2553(3)$
$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	$a = 0.5661(1)$, $c = 4.186(1)$

Аналіз табл. 1 та даних про раніше синтезовані сполуки типу $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ з ШПС [1, 10] дозволив визначити деякі кристалохімічні умови їх одержання. Зокрема, встановлено, що умовами, які сприяють утворенню нових сполук типу $(\text{A}^{\text{II}}_5\text{A})(\text{B}^{\text{V}}_4\text{B})\text{O}_{18}$ ($n=6$) шляхом “дорошування” числа шарів у перовскітоподібному блоці сполук $\text{A}^{\text{II}}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$) перовскітом ABO_3 за



Фрагмент дифракційного спектру порошку $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$.

рівнянням (2), є: однотипність атомів типу А в сполуці $\text{A}^{\text{II}}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$) та перовскіті ABO_3 ; у випадку різнотипності атомів типу А розмір атома типу А в перовскіті повинен бути не меншим за розмір атома типу А в сполуці $\text{A}^{\text{II}}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$).

Невиконання останньої умови приводить до утворення в більшості випадків двохфазних систем, в яких співіснують фаза із ШПС на основі вихідної сполуки $\text{A}^{\text{II}}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$) та фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи.

Необхідними геометричними умовами утворення ШПС $(\text{A}^{\text{II}}_5\text{A})(\text{B}^{\text{V}}_4\text{B})\text{O}_{18}$ ($n=6$) за рівнянням (2) є співрозмірність в площині XY перовскітоподібного блоку ШПС $\text{A}^{\text{II}}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$) з перовскітним блоком ABO_3 та виконання критерію Гольдшміда ($\Delta R < \sim 15\%$). Нами було проведене співставлення величин розрахункових значень періоду a недеформованої кубічної ґратки перовскіту ABO_3 та гіпотетичного періоду a^* перовскітоподібного блоку $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$. Для розрахунку величин a_{ABO_3} і $a^*_{\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}}$ використано емпіричне рівняння:

$$a_{\text{ПС}} = 1.33R_{\text{BVI}} + 0.60R_{\text{BVIII}} + 0.236 \text{ нм}$$

(R_{BVI} і R_{BVIII} — ефективні іонні радіуси катіонів В і А з координаційними числами 6 і 8 відповідно [12]), яке дозволяє розраховувати періоди кристалічної ґратки кубічного перовскіту з точністю 0.5 %.

Аналіз одержаних даних показав, що інтервал співрозмірності ($|a^*_{\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}} - a_{\text{ABO}_3}|$) при “дорошуванні” перовскітами ABO_3 п’ятого шару октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$

Т а б л и ц я 3

Фрагменти результатів розрахунку дифрактограм $Ba_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_5KNb_5O_{18}$ та $Sr_6Nb_4SnO_{18}$

Ba ₆ Nb ₄ SnO ₁₈				Ba ₅ KNb ₅ O ₁₈				Sr ₆ Nb ₄ SnO ₁₈			
<i>d</i> _{розн}	<i>d</i> _{експ}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{розн}	<i>d</i> _{експ}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{розн}	<i>d</i> _{експ}	<i>I</i>	<i>hkl</i>
НМ				НМ				НМ			
0.32473	0.32468	5	10.10	0.36458	0.36489	31	018	0.37913	0.37911	34	107
0.30653	0.30666	1000	01.11	0.35444	—	1	00.12	0.35776	0.35852	13	018
0.29010	0.29034	888	110	0.32421	0.33630	5	10.10	0.34885	—	1	00.12
0.28422	0.28430	7	113	0.30608	0.30627	1000	01.11	0.31835	—	1	10.10
0.28369	”	”	00.15	0.28920	0.28930	585	110	0.30062	0.29985	1000	01.11
0.27427	0.27475	4	10.13	0.28355	0.28347	8	00.15	0.28304	0.28446	868	110
0.26851	—	1	116	0.28336	”	”	113	0.27908	0.27988	34	00.15
0.26007	0.26019	26	01.14	0.27392	0.27392	10	10.13	0.27739	”	”	113
0.25080	0.25074	4	021	0.26777	—	1	116	0.26915	—	1	10.13
0.24950	”	”	202	0.25976	0.25969	32	01.14	0.26228	—	1	116
0.24727	—	1	119	0.25002	—	1	021	0.25528	—	1	01.14
0.24451	0.24454	15	024	0.24874	—	1	202	0.24470	—	1	021
0.24096	0.24090	5	205	0.24668	—	1	119	0.24346	—	1	202
0.23641	0.23641	39	00.18	0.24378	0.24378	9	024	0.24179	0.24158	16	119
0.23506	”	”	10.16	0.24026	—	1	205	0.23866	—	1	024
0.23219	0.23229	59	027	0.23629	0.23621	35	00.18	0.23525	—	1	205
0.22717	0.22727	15	208	0.23481	”	”	10.16	0.23257	0.23053	17	00.18
0.22454	—	1	11.12	0.23155	0.23154	44	027	0.23082	”	”	10.16
0.22405	—	1	01.17	0.22657	0.22647	14	208	0.22681	0.22705	17	027
0.21634	0.21635	5	02.10	0.22407	0.22400	5	11.12	0.22197	—	1	208
0.21070	0.21063	553	20.11	0.22382	”	”	01.17	0.22005	—	1	01.17
0.20456	0.20449	19	10.19	0.21582	0.21513	9	02.10	0.21980	—	1	11.12
0.20283	—	1	11.15	0.21021	0.21020	411	20.11	0.21153	—	1	02.10
0.20263	—	1	00.21	0.20437	0.20440	29	10.19	0.20607	0.20593	502	20.11
0.19930	—	1	02.13	0.20254	”	”	00.21	0.20097	0.20106	23	10.19
0.19592	—	1	01.20	0.20247			11.15	0.19935	0.19874	39	00.21
0.19365	0.19378	44	20.14	0.19887	0.19854	10	02.13	0.19873	”	”	11.15
1.8973	—	1	211					0.19504	—	1	02.13

є досить вузьким і складає 0—0.007 нм.

Слід відзначити відносно незначну (у порівнянні з іншими сімействами оксидних сполук із ШПС [1]) чисельність товстоблочних ($n \geq 5$) сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ із ШПС. Найбільш вірогідною причиною вузького інтервалу співрозмірності для реакції (1) є, очевидно, дефектність В-позиції ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, яка суттєво її дестабілізує.

Потрібно підкреслити, що геометричні умови є необхідними, але недостатніми для утво-

рення шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$. Зокрема, відсутність $Sr_6Ta_4SnO_{18}$, Ba_5KTaO_{18} (хоча відповідні Nb-вмісні аналоги $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, Ba_5KNbO_{18} існують) свідчить про суттєвий вплив також будови електронних оболонок іонів. Певний вплив на стабільність сполук $(AA^I)_n(B,V^I)_{n-1}O_{3n}$ буде вносити характер розподілу різнотипних атомів в А- і В-позиціях їх ШПС.

Таким чином, результати досліджень 18 систем типу $A_{II}^{II}B_{IV}^{IV}O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe,$

Sc, In) дозволили визначити критерії одержання сполук типу $A_6B_5O_{18}$ із ШПС шляхом дорощування числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці та синтезувати чотири нові потрібні п'ятишарові сполуки складу $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_5KNb_5O_{18}$.

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность синтеза и проанализированы критерии образования соединений типа $A_6B_5O_{18}$ со слоистой перовскитоподобной структурой в 18 системах типа $A^{II}_6B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $A = Na, K, Ba, Sr, La$, $B^V = Nb, Ta$, $B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$). Синтезированы четыре новые тройные пятислойные соединения состава $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ и $Ba_5KNb_5O_{18}$.

SUMMARY. The capability of synthesis of compounds $A_6B_5O_{18}$ -type with layered perovskite-like structure in 18 systems type $A^{II}_6B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $A = Na, K, Ba, Sr, La$, $B^V = Nb, Ta$, $B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$) is investigated and criteria of formation these compounds are analyzed. Four new ternary five-layer compounds $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ and $Ba_5KNb_5O_{18}$ are synthesized.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

ЛІТЕРАТУРА

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. // *Progr. Sol. St. Chem.* -2008. -**36**, № 4. -P. 253—387.
2. Fang L., Chen L., Zhang H. et al. // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2005. -**16**, № 3. -P. 149—151.
3. Schaak R.E., Mallouk T.E. // *Chem. Mater.* -2002. -**14**, № 4. -P. 1455—1471.
4. Fang L., Zhang H., Chen L. et al. // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2005. -**16**, № 1. -P. 43—46.
5. Kamba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al. // *J. Appl. Phys.* -2001. -**89**, № 7. -P. 3900—3906.
6. Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al. // *J. Sol. St. Chem.* -2004. -**177**, № 11. -P. 4007—4012.
7. Fang L., Zhang H., Yuan R.Z., Dronskowski R. // *J. Mater. Sci.* -2004. -**39**, № 23. -P. 7093—7095.
8. Zhang H., Fang L., Su H. // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2009. -**20**, № 8. -P. 741—744.
9. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнарод. конф. "КФМ 97". - Львів. -1997. -С. 260—261.
10. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М. и др. // *Успехи химии.* -1995. -**64**, № 8. -С. 769—780.
11. Armstrong R.A., Newnham R.E. // *Mat. Res. Bull.* -1972. -**7**, № 10. -P. 1025—1034.
12. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr.* -1976. -**A32**. -P. 751—767.

Надійшла 26.09.2012

А.Н.Чеботарев, Д.В.Снигур, И.С.Ефимова, Е.В.Бевзюк

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ ПОЛНОГО ЦВЕТОВОГО РАЗЛИЧИЯ

Показана принципиальная возможность использования функции полного цветового различия (ΔE) для изучения кислотно-основных равновесий и определения констант ионизации в растворах красителей наряду с известными цветометрическими функциями. При этом упрощается и сокращается математический аппарат по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классических физико-химических методов.

ВВЕДЕНИЕ. Цветометрия — научное направление о способах измерения цвета и его количественном выражении. Метод химической цветометрии (МХЦ), заключающийся в расчете цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектрофотометрических данных, позволяет не только различить спектрально близкие вещества, но и получить дополнительные сведения о них [1, 2]. Среди основных цветометрических характеристик (ЦХ), таких как координаты цвета, показатели белизны и желтизны, для исследования кислотно-основных равновесий в растворах, используется характеристика насыщенности, именно ее производная — удельное цветовое различие [1]. Одной из ЦХ является полное цветовое различие (ΔE), то есть различие между двумя цветами, которое рассчитывается различными способами на основе математической разности двух цветов на базе равноконтрастных систем [3]. Функция ΔE широко применяется в пищевой и текстильной промышленности [1, 4], медицине и стоматологии [5—7]; в практике химического анализа ΔE используется при построении тест-шкал для визуально-цветометрического определения различных компонентов [8]. Однако сведения о возможности применения цветовых различий для исследования протолитических равновесий с участием ионогенных группировок и функционально-аналитических групп, необходимые для описания процессов взаимодействия реагентов с компо-

нентами различных химических систем, как неорганической, так и органической природы, отсутствуют. Как правило, для решения этой задачи прибегают к классическим физико-химическим и физическим методам.

В настоящей работе показана и обсуждена возможность применения различных подходов к расчету ΔE при изучении протолитических равновесий в растворах красителей на примере трифенилметанового красителя ксиленолового оранжевого (КО), который характеризуется большим количеством кислотно-основных равновесий с достоверно определенными константами ионизации (pK) различными физико-химическими и физическими методами (табл. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. При изучении кислотно-основных равновесий в водном растворе КО с концентрацией

Т а б л и ц а 1

Константы ионизации ксиленолового оранжевого

№	Группа	Метод						
		Электрофорез [9]	Потенциометрия [10]	СФМ [11, 12]	ПМР [13]	МХЦ [14]		
1	$-\text{SO}_3\text{H}$	—	—	—	-1.74	—	—	-1.73
2	$=\text{OH}^+$	—	—	—	-1.09	—	—	-1.10
3	$-\text{COOH}$	—	—	—	0.76	—	—	0.70
4	$-\text{COOH}$	1.25	2.06	2.00	—	—	1.13	1.12
5	$-\text{COOH}$	2.15	2.16	2.74	—	2.60	2.53	2.53
6	$-\text{COOH}$	3.20	3.56	4.49	—	3.70	3.15	3.05
7	$-\text{OH}$	6.10	7.34	7.50	6.46	6.40	6.28	6.31
8	$=\text{NH}^+$	10.0	9.68	10.30	10.46	8.40	8.70	10.45
9	$\equiv\text{NH}^+$	—	12.61	12.00	12.28	12.20	10.5	12.38

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ “ЛОМО-Спектр”, Санкт-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380—780 нм. Для определения рК в ряд мерных колб вносили по 5 мл стандартного раствора КО, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне от 18 М (по сульфатной кислоте) до рН 14 через единицу значений кислотности. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0.25 ед. кислотности. В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а., необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-130, откалиброванном по стандартным буферным растворам. Использовали следующие ЦХ: X, Y, Z — координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B — в системе CIELAB; L, u, v — в CIELuv; полные цветовые различия ΔE_{uv} , ΔE_{76} — соответственно цветовые различия модели CIELuv и CIELAB [1—3]. Необходимые ЦХ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z, рассчитанных на основании зарегистрированных спектров поглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Полученные значения преобразовывали в координаты L, A, B равноконтрастной системы CIELAB, а последние — в координаты L, u, v модели CIELuv, исходя из которых определяли цветовые различия по следующим формулам:

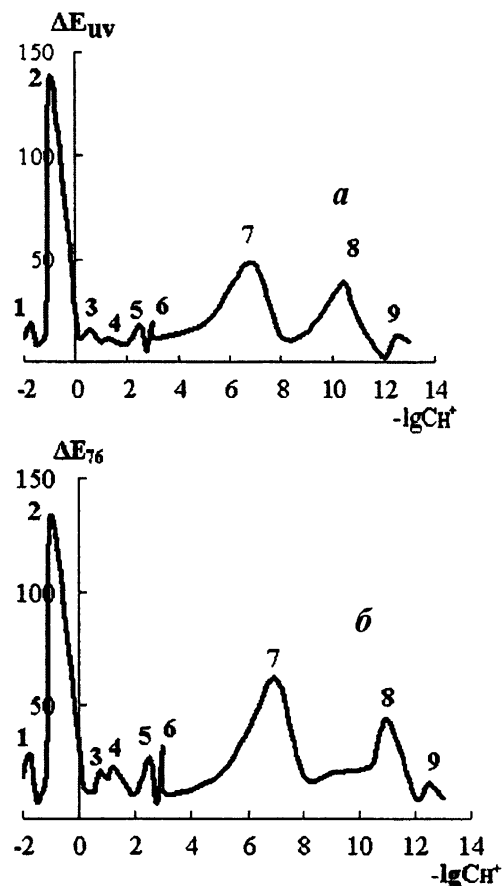
$$\Delta E_{uv} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta u)^2 + (\Delta v)^2}, \quad (1)$$

где $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta u = u_1 - u_2$, $\Delta v = v_1 - v_2$;

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$.

Расчеты и обработку результатов проводили на созданной нами программе “Цветометрический калькулятор”, написанной на языке С#. Приведенные в табл. 1 рК, принятые нами за “реперные”, сравнивались со значениями рК КО, рассчитанными с использованием функции ΔE .



Зависимость величины ΔE ксиленолового оранжевого от кислотности среды в моделях CIELuv (a) и CIELAB (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На основании проведенных цветометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимости ΔE растворов КО от кислотности среды. Один из существенных минусов цветового пространства CIEXYZ — его неравномерность, что не дает возможности вычисления цветовых различий. Поэтому были разработаны повторяемые системы стандартов цветопередачи, а именно — универсальные модели, в рамках которых можно было бы устанавливать соответствие цветов, таких как цветовые пространства CIELuv и CIELAB, позволяющее определять ΔE [3]. Используя массив спектрофотометрических данных и соответствующих расчетов, мы построили кривые зависимостей ΔE от величины кислотности среды (рисунок).

Модель CIELuv не нашла широкого применения в связи с неудобством при пересчете ко-

Т а б л и ц а 2

Константы ионизации ксиленолового оранжевого, установленные с использованием функций полного цветового различия ΔE_{uv} и ΔE_{76} ($n=3$, $P=0.95$)

№	Группа	pK^*
1	$-\text{SO}_3\text{H}$	-1.75 ± 0.15
2	$=\text{OH}^+$	-1.10 ± 0.25
3	$-\text{COOH}$	0.75 ± 0.05
4	$-\text{COOH}$	1.25 ± 0.05
5	$-\text{COOH}$	2.50 ± 0.05
6	$-\text{COOH}$	3.00 ± 0.13
7	$-\text{OH}$	6.50 ± 0.03
8	$\equiv\text{NH}^+$	10.50 ± 0.03
9	$\equiv\text{NH}^+$	12.50 ± 0.02

ординат цвета, однако полученные значения ΔE и вид зависимости от кислотности среды (рисунок, а) позволяют говорить о существовании в растворе десяти кислотно-основных форм КО, равновесия между которыми характеризуются 9 константами равновесия, что согласуется с известными литературными данными, приведенными в табл. 1. Более адаптированным к цветовым расчетам является созданное в 1976 году пространство CIELAB, которое изначально разрабатывалось как объективный метод описания цвета с использованием источника света, цветового образца и наблюдателя. Это теоретическое пространство может быть концептуализировано как трехмерный цилиндр с осью, идущей сквозь центр сверху вниз. Тем не менее CIELAB использует квадратную плоскость, чтобы показать, как красно-зеленая и желто-синяя оси проходят сквозь цилиндр [3]. Вид зависимости $\Delta E_{76}=f(-\lg C_{H^+})$ в системе CIELAB (рисунок, б) аналогичен для системы CIELuv (рисунок, а), однако следует отметить большую дифференциацию пиков в сравнении с моделью CIELuv. Как видно из рисунка, кривые имеют по 9 максимумов, нахождением абсцисс которых определяют соответствующие значения $-\lg C_{H^+}$, численно равные pK (табл. 2). Следует отметить, что значения pK , полученные с использованием моделей CIELuv и CIELAB, соответственно равны между собой.

Приведенные в табл. 2 pK^* являются общими (единицами) для моделей CIELuv и CIELAB, что свидетельствует об адекватности данных мо-

делей несмотря на некоторые различия в методологии расчетов функций ΔE в одном и другом случае. Как следует из сравнительного анализа данных табл. 1 и 2, полученные с использованием функций ΔE результаты коррелируют между собой, что свидетельствует о принципиальной возможности использования функций ΔE для определения pK в растворах. В целом необходимо отметить, что проблема создания однородного цветиметрического пространства до настоящего времени не решена, а существующие частные решения позволяют единообразно толковать явления, связанные с цветовосприятием и цветовыми расчетами. При этом система CIELAB сохраняет свое значение как способ наглядного выражения природы и величины цветовых различий, то есть как система спецификации цвета, а разработанные в последнее десятилетие формулы цветового различия позволяют оценивать полное цветовое различие образцов с большей точностью.

Таким образом, нами показана возможность использования цветиметрической функции ΔE при изучении и количественном описании кислотно-основных процессов в водных растворах красителей, а применение ее позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими подходами метода химической цветиметрии и классическими физико-химическими методами.

РЕЗЮМЕ. Показано принципову можливість використання функції повного кольорового розрізнення (ΔE) для вивчення кислотно-основних рівноваг і визначення констант іонізації в розчинах барвників поряд з відомими кольориметричними функціями. При цьому спрощується математичний апарат у порівнянні з існуючими підходами методу хімічної кольориметрії і класичних фізико-хімічних методів.

SUMMARY. The principal possibility of using CIE color differences (ΔE) for study of acid-base equilibrium and ionization constants determination in dyes solutions along with known colorimetric functions was shown. The CIE color differences allows to simplify and reduce the mathematical apparatus instead of the existing approaches of chemical chromaticity method and classical physico-chemical methods.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. М., Кузнецова О. В. // Успехи химии. -2001. -70, № 5. -С. 411—428.

2. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. // *Talanta*. -1996. -**43**. -P. 1187—1206.
3. Домасев М., Гнатюк С. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. -СПб.: Питер, 2009.
4. Yuerong Liang, Jianliang Lu, Lingyun Zhang et al. // *Food Chemistry*. -2003. -**80**, № 2. -P. 283—290.
5. Shigemi Ishikawa-Nagai, Aki Yoshida, Maiko Skai et al. // *J. Dentistry*. -2009. -**37**, № 1. -P. 57—63.
6. Razvan Ghinea, Maria M. Perez, Luis J. Herrera et al. // *J. Dentistry*. -2010. -**38**, № 2. -P. 57—64.
7. Bong-Joon Kim, Yong-Keun Lee // *Dental Materials*. -2009. -**25**, № 9. -P. 1148—1154.
8. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
9. Mori I., Shinogi M., Falk E., Kiso Y. // *Talanta*. -1972. -**19**. -P. 299—306.
10. Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J. // *Ibid.* -1998. -**46**. -P. 875—894.
11. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. // *Pure & appl. chem.* -1983. -**55**, № 7. -P. 1137—1230.
12. Rechdk B., Korbl J. // *Coll. Czech. Chem. Comm.* -1960. -**25**. -P. 797—810.
13. Костроміна Н.А., Крашневська Л.М., Кирилов А.І. // *Укр. хим. журн.* -1977. -**43**, № 2. -С. 454—459.
14. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. // *Методы и объекты химического анализа*. -2011. -**6**, № 4. -С. 207—213.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 16.10.2012

А.К.Трофимчук, И.М.Шкода, В.Н.Лосев, С.И.Метелица, Б.Г.Мисчанчук

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ УНИТИОЛА

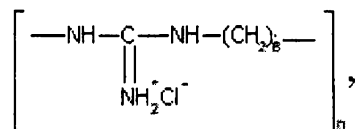
Исследованы сорбционные свойства физически модифицированного супрамолекулярного кремнезема SiO_2 -ПГМГХ- Un по отношению к ионам Hg(II) , Cu(II) , Au(III) , Pt(II) , Pd(II) и Ag(I) , которые сопоставлены с сорбционными свойствами сорбента SiO_2 -ПГМГХ по отношению к унитиолатным комплексам исследуемых металлов. Показано, что эффективнее извлекать ионы металлов в виде их унитиолатов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ. Установлено, что на поверхности SiO_2 -ПГМГХ- Un при сорбции металлов происходит образование координационно насыщенных комплексов, что обусловлено механизмом латеральной диффузии унитиола (Un) на поверхности.

ВВЕДЕНИЕ. Для решения многих задач, связанных с извлечением микроколичеств веществ из растворов и их последующим определением, широкое применение нашли химически модифицированные кремнеземы (ХМК) [1]. В настоящее время разработаны многочисленные методы ковалентного связывания органических соединений с поверхностью SiO_2 , обладающих комплексообразующими или (и) ионообменными свойствами. Существенным достоинством ХМК является высокая скорость установления сорбционного равновесия.

Вместе с тем синтез ХМК, как правило, происходит в несколько стадий, что, в силу ряда причин, обуславливает неоднородность их поверхности по химическому составу и плохой воспроизводимости сорбционных характеристик. Значительная стоимость реагентов при синтезе ХМК, токсичность используемых органических растворителей и трудоёмкость в изготовлении приводит к их значительной стоимости. Все указанные выше факторы ограничивают области их практического применения.

Поэтому весьма актуальной является разработка новых сорбентов, не уступающих по своим эксплуатационным характеристикам ХМК (кинетики и селективности сорбции, сорбционной емкости и др.), но технология изготовления которых должна отличаться простотой, экологической обеспеченностью и доступностью. Одним из путей получения таких сорбентов может быть модифицирование поверхности полиионами, которые обладают высоким сродством к поверхности гидроксильрованных носителей.

Нами [2] в качестве модификатора дисперсных неорганических оксидов выбран полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГХ) — полиэлектролит линейного строения:



где $n = 30\text{—}90$.

Гуанидин является сильным органическим основанием ($\text{p}K_a \approx 13$) и поэтому аминогруппы в ПГМГ протонированы в широком интервале pH. Это обуславливает его прочную фиксацию на поверхности кремнезёмов за счет корпоративного взаимодействия макромолекул полимера с гидроксильными группами поверхности.

ПГМГХ хорошо растворим в воде, безопасен в работе, является многотоннажным препаратом, выпускаемым промышленностью, и имеет достаточно низкую стоимость.

Нами показано [2], что силикагель, модифицированный ПГМГХ, является удобной матрицей для последующей фиксации на поверхности различных комплексообразующих органических соединений анионного типа с образованием супрамолекулярных структур. Закрепление молекул происходит за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными (сульфо-, карбокси-, фосфатными) группами фиксируемых соединений и аминогруппами ПГМГ [3]. На основе таких супрамолекулярных сорбентов создан ряд методик сорбционно-фотометрического (люминесцентного) оп-

ределения микроколичеств ионов металлов.

На наш взгляд, в качестве хелатообразующего реагента при создании супрамолекулярных структур удобно использовать 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол, Un). Водородные атомы сульфгидрильных групп унитиола (константы кислотной диссоциации составляют $1.44 \cdot 10^{-9}$ и $6.35 \cdot 10^{-12}$) замещаются на тяжелые металлы с образованием прочных комплексных циклических соединений (металлспроизводных димеркаптосульфокислоты) [4]. Un относится к соединениям четвертой группы токсичности и является коммерчески доступным препаратом.

Из изложенного выше следует, что использование ПГМГХ, фиксированного на поверхности силикагеля, и Un позволяет создать сорбент $\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-Un}$ с супрамолекулярными структурами. Получение такого сорбента основано на использовании доступных коммерческих реагентов, отличается простотой технологии и экологической обеспеченностью.

Следует отметить, что унитиол при взаимодействии со многими металлами подвергается окислению. Если этот процесс происходит на поверхности сорбента $\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-Un}$, то это может приводить к значительному снижению сорбционной емкости и ухудшению сорбционной активности по отношению к рассматриваемым ионам металлов. В связи с этим нами сопоставлена сорбция металлов на сорбенте $\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-Un}$ с сорбцией их унитиолатных комплексов на поверхности $\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}$. Для исследований выбраны ионы металлов Au(III), Pd(II), Pt(II,IV), Cu(II), Hg(II) и Ag(I), которые имеют высокое акцепторное сродство к сере и чьи унитиолатные комплексы в растворе характеризуются большими константами устойчивости [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Сорбцию металлов и их унитиолатов изучали в статическом режиме. Равновесные концентрации металлов после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн-3-П1 с термической атомизацией в среде аргона.

Исходные растворы золота(III), платины(II) и платины(IV) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов $\text{H[AuCl}_4\text{]}$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ квалификации х.ч.

Растворы меди(II), палладия(II) и серебра

(I) в азотной кислоте получали из стандартных образцов, изготовленных СКТБ ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины. Стандартный раствор меди(II) в 1 М хлороводородной кислоте готовили растворением в ней точной навески $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

Концентрацию ртути(II) определяли фотометрически, используя реакцию образования окращенного комплекса ионов Hg^{2+} с сульфодитизоном при 540 нм, $l = 5$ см [5].

Для создания растворов с необходимой кислотностью и pH использовали HCl, HNO_3 , NaOH квалификации ос.ч., pH растворов контролировали при помощи иономеров И-30.

Растворы унитиола готовили, разбавляя 5 %-й раствор фармацевтического препарата Унитиол-Ферейн (производства России). Точную концентрацию унитиола устанавливали обратным алкалиметрическим титрованием с использованием AgNO_3 .

Раствор ПГМГХ получали растворением точной навески коммерческого препарата с содержанием основного вещества более 98 % и использовали не ранее, чем через сутки после приготовления.

В качестве основы для синтеза сорбентов был выбран мезопористый силикагель Merck 60 (средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность $270 \text{ м}^2/\text{г}$).

Синтез $\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}$ проводили следующим образом. В литровую колбу помещали 100 г силикагеля и 250 мл 10 %-го водного раствора ПГМГХ. Смесь перемешивали с помощью механической мешалки в течение 2 ч. Полученный сорбент переносили в аппарат Соксклета и отмывали от избытка ПГМГХ бидистиллированной водой на протяжении 12 ч. Далее, для удаления избытка влаги, сорбент сушили под вакуумом водоструйного насоса при температуре 80°C .

Термодесорбцию с масс-спектрометрическим анализом осуществляли, используя масс-спектрометр MX 7304 А.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции сорбентов регистрировали при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77 К) на спектрофлуориметре LS-55 (Perkin Elmer, Великобритания), а интенсивность люминесценции — на спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения люминесценции использо-

вали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Методом программированной термодесорбции (ТД) с масс-спектрометрическим анализом десорбированных частиц исследована поверхность немодифицированного силикагеля и силикагеля, поэтапно импрегнированного ПГМГХ и унитиолом (рис. 1). Известно [6], что температура, при которой физически сорбированная вода полностью удаляется с поверхности, зависит от типа кремнезема и находится в пределах 100—130 °С, а десорбция хемосорбированных форм воды наблюдается в интервале температур от 200 до 800 °С.

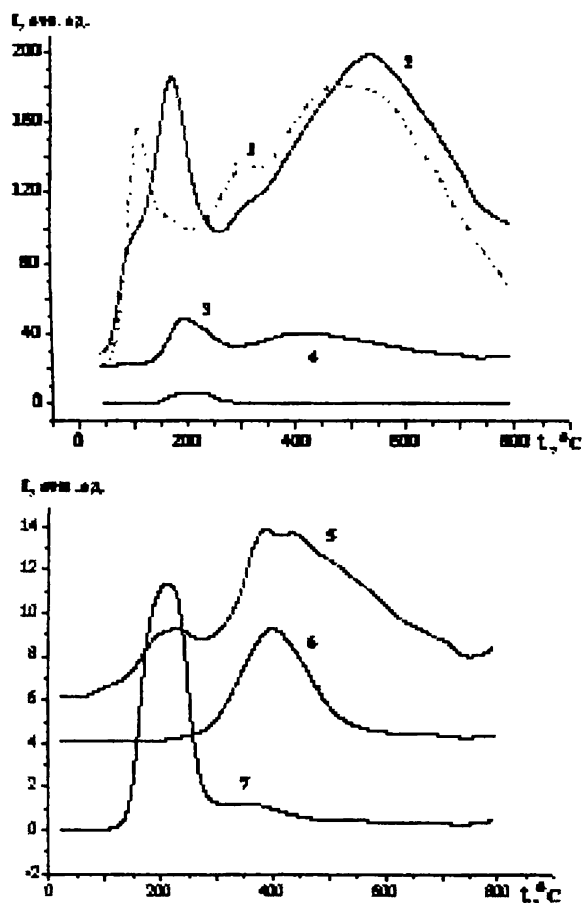


Рис. 1. ТД-спектры образцов немодифицированного SiO_2 (Silica Gel 60, Merck, фракция 0,16—0,2 мм, средний диаметр пор 12 нм, $S_{\text{уд}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$) (кривая 1) и силикагеля, модифицированного ПГМГХ и 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия: H_2O (2), NH_2 (3), S (4), $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ (5), фрагмент $\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{NH} \end{array}$ (6), Cl (7).

Как видно из ТД-спектров (рис. 1, кривая 1), для исследуемого образца немодифицированного силикагеля основная масса физически связанной воды десорбируется при температуре 89 °С, а хемосорбированная вода находится в двух формах и удаляется при 284 и 449 °С.

Из рис. 1 (кривые 5, 6) следует, что при температуре ~400 °С ПГМГХ разрушается, десорбируясь в виде обломочных частиц. Данный образец легко претерпевает деструкцию, что подтверждено симметричной формой пиков (диссоциативная десорбция), то есть происходит десорбция полимера с поверхности силикагеля без взаимодействия с последней. Центр координации NH_2 -группы полиамина при более низкой температуре находится на гидроксогруппе, а при более высокой — на СО. При иммобилизации ПГМГХ на SiO_2 появляется новый центр сорбции около 190 °С, то есть наблюдается десорбционный пик воды другой формы в сравнении с немодифицированным силикагелем, что свидетельствует о факте адсорбционного связывания 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия с SiO_2 -ПГМГХ посредством аминогрупп модифицированной поверхности силикагеля. Также в области 190 °С наблюдается пик, соответствующий сере фрагмента унитиола, который имеет очень низкую интенсивность, что коррелирует с данными об относительно невысокой концентрации унитиоловых групп на поверхности SiO_2 -ПГМГХ.

Прежде всего нами изучены закономерности сорбции Pd(II) на сорбенте SiO_2 -ПГМГХ-Un. Это обусловлено тем, что комплексообразование Pd(II) с соединениями, содержащими меркаптогруппы, не сопровождается окислительно-восстановительными процессами. Кроме того, на примере комплексообразования Pd(II) с меркаптопропильными группами, ковалентно связанными с поверхностью силикагеля, нами показано [7], что состав образующихся поверхностных комплексов зависит как от концентрации сорбируемого металла, так и от поверхностной концентрации привитых функциональных групп. Представляло интерес установить, наблюдаются ли подобные закономерности при сорбции Pd(II) на супрамолекулярном сорбенте SiO_2 -ПГМГХ-Un. Для этого были взяты сорбенты с различной поверхностной концентрацией Un (от 1 до 20 мкмоль/г), которыми извлекали различные количества Pd(II) (от 10 до 500 мкг на г) при pH 5. В исследуе-

мом диапазоне концентрации Pd(II) происходит окрашивание сорбента SiO₂–ПГМГХ–Un в желто-оранжевый цвет, характерный для комплексов Pd(II) с унитиолом. Если на поверхности образуются координационно ненасыщенные комплексы Pd(II), то при обработке сорбатов раствором дитизона происходит образование разнолигандных комплексов, сопровождающееся интенсивным окрашиванием сорбента с максимумом поглощения в области 530 нм [8]. Однако при обработке исследуемых нами поверхностных комплексов раствором дитизона в 50 %-м спирте такого окрашивания для комплексов Pd(II) с дитизоном не наблюдалось независимо от концентрации Un и Pd(II) на поверхности SiO₂–ПГМГХ–Un. Этот эффект, по всей видимости, связан с формированием координационно насыщенных комплексов Pd(II) на поверхности, независимо от концентрации Un, что возможно только при механизме его латеральной диффузии на поверхности сорбента. Таким образом, можно было ожидать, что стехиометрия взаимодействия ионов металлов с унитиолом в растворе и на поверхности SiO₂–ПГМГХ–Un будет однотипной.

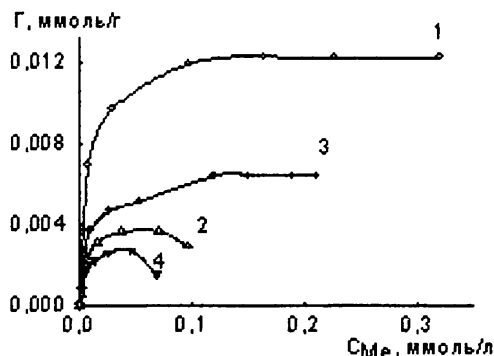
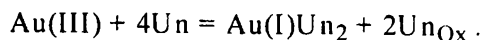
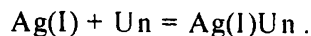
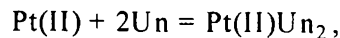


Рис. 2. Изотермы сорбции серебра(I) (1), меди(II) (2), платины(II) (3) и золота(III) (4) на SiO₂–ПГМГ–Un; $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $V_{\text{р-ра}}=25$ мл.

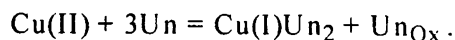
Исходя из изотерм сорбции, представленных на рис. 2, сорбционная емкость SiO₂–ПГМГХ–Un ($C_{\text{Un}}=0,013$ ммоль/г) составляет по отношению к Ag(I) 0,013, Au(III) – 0,003, Cu(II) – 0,041, Pt(II) – 0,006 ммоль/г. Мольное соотношение Au(III):Un = 1:4, полученное из максимума изотермы сорбции, по всей видимости, связано с окислением двух молекул унитиола с образованием комплекса Au(III):Un = 1:2:



Исходя из суждений, приведенных выше, сорбцию Pt(II) и Ag(I) на поверхности SiO₂–ПГМГХ–Un можно представить следующими схемами:



Тот факт, что сорбционная емкость по Cu(II) ниже по сравнению с Pt(II), очевидно, обусловлен восстановлением на поверхности SiO₂–ПГМГХ–Un Cu(II) до Cu(I) и дальнейшим формированием комплекса строения Cu(I)Un₂:



Наблюдаемое снижение сорбционной емкости после достижения максимальной сорбции Cu(II) и Au(III) обусловлено полным окислением этими ионами унитиолатных групп и последующим формированием комплексов Cu(I) и Au(I) с окисленной формой унитиола, которые по устойчивости уступают унитиолатным комплексам.

Для подтверждения соотношения полученных из изотерм сорбции реагирующих ионов металлов с унитиолом, фиксированным на поверхности, изучено комплексообразование Cu(II), Ag(I) и Au(III) с унитиолом в растворе методом насыщения в люминесцентном варианте. Взаимодействие меди(II), серебра(I), золота(III) и платины(II) с унитиолом в растворе сопровождается образованием комплексных соединений, люминесцирующих при 77 К. В спектрах возбуждения люминесценции комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с унитиолом в растворе наблюдается интенсивная полоса при 410 нм и полосы меньшей интенсивности в диапазоне 200–300 нм: при 260, 240 и 275 нм соответственно для комплексов серебра(I), золота(I), платины(II) с унитиолом. В спектре возбуждения люминесценции комплекса меди(I) имеется только полоса при 410 нм. Спектры люминесценции комплексов представляют собой широкие полосы, расположенные в диапазоне 500–700 нм. Интенсивность люминесценции комплексов платины(II) с унитиолом является низкой даже при концентрации Pt(II) в растворе > 10 мкг/мл.

Как видно из рис. 3, интенсивность люминесценции, обусловленная ростом концентрации люминесцентного комплекса, при достиже-

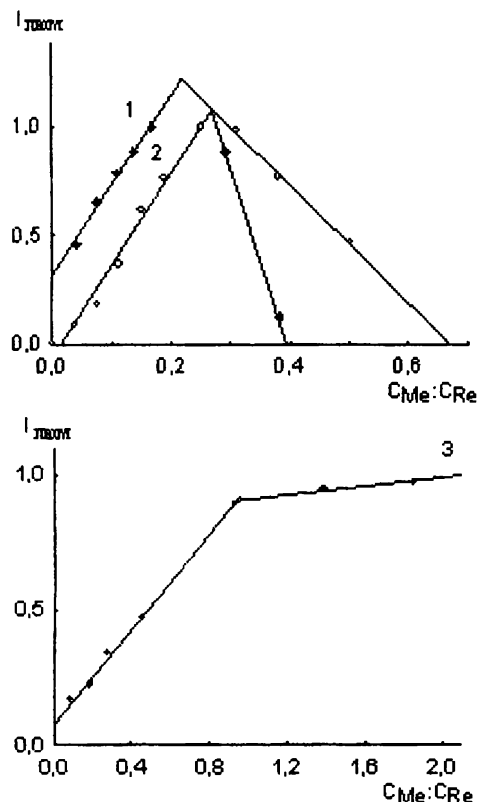
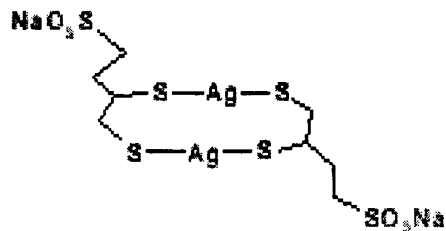


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции раствора от соотношения $Me:Un$, где Me — $Au(III)$ (1), $Cu(II)$ (2), $Ag(I)$ (3). $C_{Un} = 10^{-4}$ М.

нии определенного соотношения, отвечающего стехиометрии взаимодействия $Cu(II)$ и $Au(III)$ с унитиолом, снижается, что свидетельствует об окислении части Un для восстановления $Cu(II)$ и $Au(III)$ до $Cu(I)$ и $Au(I)$ соответственно. При взаимодействии $Ag(I)$ с Un эффекта снижения люминесценции не наблюдается, так как при постоянной концентрации унитиола в растворе образуется одно и то же количество люминесцентного комплекса, независимо от концентрации $Ag(I)$.

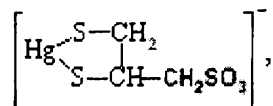
Из кривых насыщения (рис. 3) следует, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают растворы, в которых молярное соотношение $Cu(II):Un=1:3$, $Au(III):Un=1:4$ и $Ag(I):Un=1:1$. Полученные данные согласуются со стехиометрией взаимодействия рассматриваемых металлов на поверхности SiO_2 –ПГМГХ– Un . По всей видимости, $Ag(I)$ образует с унитиолом биядерный комплекс, который по своему строению подобен комплексу $Ag(I)$ с дитиокарбамиатами [9] (схема):



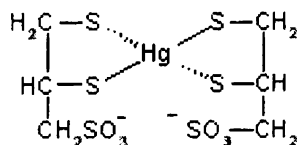
Исследование стехиометрии взаимодействия $Pt(II)$ с унитиолом методом насыщения в люминесцентном варианте затруднительно, поскольку, как указывалось выше, полученные комплексные соединения характеризуются чрезвычайно слабой люминесценцией. Однако в водных растворах при избытке унитиола на фоне хлорной кислоты и гидроксида натрия образуются комплексы с соотношением $Pt(II):Un=1:1$, а в присутствии нитрата калия — $1:2$.

Если проводить сорбцию металлов из растворов унитиола, то окислительно-восстановительные процессы и образование комплексов металлов будут происходить в растворе. Изучение сорбции металлов в виде их унитиолатных комплексов на SiO_2 –ПГМГХ представляет безусловный интерес с точки зрения возможности улучшения его эксплуатационных характеристик, по сравнению с SiO_2 –ПГМГХ– Un .

Комплексообразование ртути(II) с унитиолом в воде довольно хорошо изучено [10, 11]. Благодаря высокой устойчивости образующихся комплексов, унитиол является одним из лучших препаратов, выводящих ртуть из организма. Согласно [11] $Hg(II)$ с Un в воде образует отрицательно заряженный циклический ион с константой нестойкости $6.5 \cdot 10^{-27}$:



а при избытке унитиола в слабокислой и щелочной среде — комплекс $1:2$ с константами устойчивости $\lg \beta_1 = 53.1 \pm 0.32$ и $\lg \beta_2 = 37.2 \pm 0.1$:



Эти данные хорошо согласуются со значением сорбции ртути(II) с унитиолом в растворе

Зависимость степени сорбции (R , %) унитиолатных комплексов металлов из растворов на поверхности SiO_2 –ПГМГХ от исходного молярного соотношения реагентов $\text{M}:\text{Un}$

$\text{M}:\text{Un}$	$R_{\text{Hg(II)}}(\text{pH} \sim 2-8)$	$R_{\text{Pt(IV)}}(\text{pH} \sim 1.5)$	$R_{\text{Au(III)}}(\text{pH} \sim 1.5)$	$R_{\text{Cu(II)}}(\text{pH} \sim 5.0)$
1:0	60.2	80.0	42.4	96.7
1:1	80.2	48.1	67.5	70.4
1:2	96.5	52.5	72.1	59.5
1:10	97.1	60.5	93.5	43.1
1:20	>99.9	96.5	94.3	40.5
1:50	>99.9	98.5	95.5	38.3
1:100	>99.9	>99.9	97.5	38.0
$\tau_{\text{сорб}}, \text{мин}$	5	10	10	20

Примечание. $C_{\text{м}}(\text{Hg}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{м}}(\text{Au}^{3+}$ и $\text{Pt}^{4+}) = 2 \cdot 10^{-3}$, $C(\text{Cu}^{2+}) = 7.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл.

(таблица). Сравнительно низкая сорбция ртути (80.2 %) при мольном соотношении $\text{Hg(II)}:\text{Un}=1:1$ обусловлена, по всей видимости, восстановлением Hg(II) до Hg(I) и образованием комплексов с окисленной формой унитиола. С увеличением концентрации ртути в растворе происходит ее взаимодействие с неокисленной формой унитиола и при избытке унитиола приводит к образованию высокоустойчивого комплекса HgUn_2^{4-} , который имеет в своем составе две сульфогруппы. Это обуславливает его более прочную фиксацию на поверхности SiO_2 –ПГМГХ, по сравнению с комплексом эквимольного состава. Как видно из таблицы, степень извлечения ионов ртути(II) из растворов составляет >99 %.

Вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов подобные закономерности сорбции наблюдаются и для Pt(IV) , и Au(III) на SiO_2 –ПГМГХ, так как при эквивалентном мольном соотношении $\text{M}:\text{Un}$ происходит образование простейших наименее устойчивых комплексов этих металлов с окисленной формой унитиола (таблица).

Известно, что ионы и ртути(II), и благородных металлов в низших степенях окисления по теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона относятся к мягким кислотам, а ионы меди(II) — к жестким. Унитиол же,

образуя координационную связь через атом серы сульфидрильных групп, является мягким основанием и, следовательно, σ -донорным лигандом, что и обуславливает закономерное увеличение устойчивости унитиолатных комплексов при переходе от меди(II) к ртути(II). Экспериментальные данные, представленные в таблице, свидетельствуют, что степень сорбции унитиолатов на поверхности SiO_2 –ПГМГХ возрастает в ряду $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Pt} < \text{Hg}$. При этом сорбция этих металлов, за исключением меди, является количественной.

Поверхность исследуемого силикагеля, активированная полимерным веществом, содержит в значительной концентрации гуанидиновые группировки. Поскольку Cu(II) имеет более выраженное акцепторное сродство к донорному атому азота, она и координируется преимущественно по гуанидиновым группам. Этот факт объясняет наибольшую степень извлечения Cu(I) сорбентом SiO_2 –ПГМГХ и понижение степени сорбции Cu(I) при добавлении избыточных молярных соотношений серосодержащего хелатора.

Для хлорокомплексных ионов Pt(IV) и Pt(II) характерно образование ониевых комплексов с аминоксидинами по ионообменному механизму, что и наблюдается в случае сорбции Pt(IV) со степенью извлечения 80 % в кислой среде на поверхности SiO_2 –ПГМГХ. При введении Un в молярном соотношении $\text{Pt}:\text{Un}$ 1:1, 1:2 и выше имеет место конкурирующий эффект с последующей количественной сорбцией унитиолатов предварительно восстановленной Pt(II) на поверхности SiO_2 –ПГМГХ с вытеснением ионов платины(II) S-лигандами Un из координационной сферы аминоксидина.

На рис. 4 показана зависимость сорбции унитиолатов золота, платины и ртути (соотношение $\text{M}:\text{Un}=1:100$) на SiO_2 –ПГМГХ от кислотности раствора. Как видно, количественная сорбция унитиолатов платины и золота происходит в интервале pH 1.5–3.5. При $\text{pH} < 3$ на SiO_2 –ПГМГХ возможна сорбция металлов также и по ионообменному механизму ацидокомплексов металлов с протонированными гуанидиновыми группами. Количественная сорбция HgUn_2^{4-} на поверхности SiO_2 –ПГМГХ происходит в широком интервале pH, что свидетельствует о высокой устойчивости унитиолатов ртути.

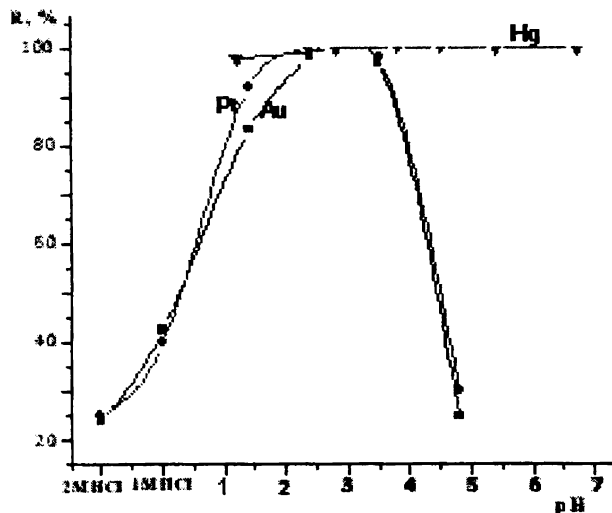


Рис. 4. Зависимость сорбции унитиолатных комплексов Au(III), Pt(IV) и Hg(II) на SiO_2 -ПГМГХ от pH и кислотности растворов при исходном соотношении реагентов Pt, Au, Hg:Un=1:100. $C_{\text{Au,Pt}}=0.041$, $C_{\text{Hg}}=0.015$ ммоль/дм³; $m_{\text{сорб}}=0.2$ г, $V=25$ мл.

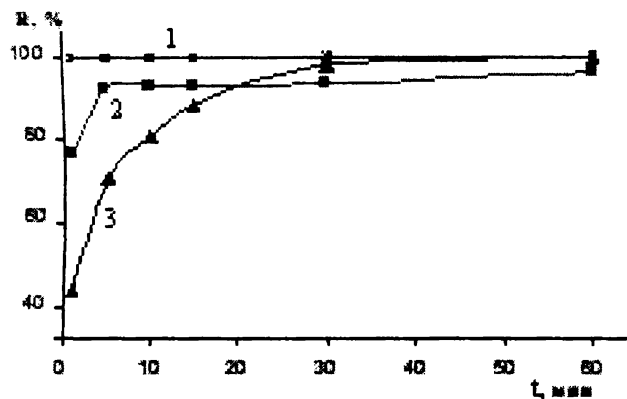


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции комплексов металлов с унитиолом на SiO_2 -ПГМГХ: 1 — Hg(II) (Hg^{2+} :Un=1:20); 2 — Au(III) (Au^{3+} :Un=1:100); 3 — Pt(IV) (Pt^{4+} :Un=1:100). $m_{\text{сорб}}=0.1$ г, $V_{\text{р-ра}}=25$ мл; $C_0(\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{4+})=4$ мкг/мл, pH~1.0. $C_0(\text{Hg}^{2+})=2$ мкг/мл, pH~3.0.

На рис. 5 приведена кинетическая зависимость сорбции унитиолатов Au(I), Pt(II) и Hg(II), из которой видно, что кинетика их сорбции на SiO_2 -ПГМГХ характеризуется высокой скоростью: за первые 10 мин контакта сорбируется в среднем 90% всего исходного количества металлов, а в случае со ртутью(II) количественная сорбция происходит практически мгновенно (исключением является платина ввиду кинетической инертности ее комплексных соединений).

Таким образом, 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, образующий прочные комплексы со многими благородными и переходными металлами, является перспективным органическим реагентом для их количественного извлечения из растворов сорбционным концентрированием на поверхности супрамолекулярного сорбента SiO_2 -ПГМГХ-Un или, что более предпочтительно, сорбцией в виде унитиолатных комплексов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ. Важно отметить, что в оптимальных условиях сорбции количественное извлечение металлов из растворов происходит вплоть до мольного соотношения M:Un=1:100. При этом последующее аналитическое определение сорбируемого металла можно проводить непосредственно в фазе сорбента либо после элюирования раствором HCl с поверхности унитиолатных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбційні властивості фізично модифікованого супрамолекулярного кремнезему SiO_2 -ПГМГХ-Un по відношенню до йонів Hg(II), Cu(II), Au(III), Pt(II), Pd(II) та Ag(I), які співставлені з сорбційними властивостями сорбенту SiO_2 -ПГМГХ по відношенню до унітіолатних комплексів металів, що досліджувались. Показано, що ефективніше вилучати йони металів у вигляді їх унітіолатів на поверхні SiO_2 -ПГМГХ. Встановлено, що на поверхні SiO_2 -ПГМГХ-Un при сорбції металів відбувається утворення координаційно насичених комплексів, що обумовлено механізмом латеральної дифузії Un на поверхні.

SUMMARY. Sorption properties of physically modified supramolecular silica gel SiO_2 -PHMGCl-Un in the relation to the ions of Hg(II), Cu(II), Au(III), Pt(II), Pd(II) and Ag(I) have been researched, and which were compared with sorption properties of SiO_2 -PHMGCl in the relation to the unithiolum complexes of investigated metals. It was shown, that it is more effective to extract metals' ions in the form of their unithiolates on the surface of SiO_2 -PHMGCl. It was established, that formation of the coordination saturated complexes occurs on the surface of SiO_2 -PHMGCl-Un at the metals' sorption, what is conditioned by the mechanism of unithiol lateral diffusion on the surface.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jal P.K., Patel S., Michra B.K.. // Talanta. - 2004. -62, № 4. -P. 1005—1028.
2. А.с. №81830 UA, МПК G01N21/78. -Publ. 11.02.2008.
3. Дидух С.Л. Дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.

4. Васильева Е.В., Недопекин Т.К., Петрунькин В.Е. // Укр. хим. журн. -1962. -XXVIII. -Вып. 7. -С. 773—778.
5. Арендарюк Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1987.
6. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
7. Трофимчук А.К., Лосев В.Н., Гудыма Н.В. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 11. -С. 33—38.
8. Яновская Э.С., Трофимчук А.К., Арендарюк Е.Н., Цыганович Е.А. // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 3. -С. 404—408.
9. Тулюпа Ф.М., Усатенко Ю.И., Гарус З.Ф., Ткачева Л.М. // Изв. СО АН СССР. -1970. -Вып. 4, № 9. -С. 110—112.
10. Усатенко Ю.И., Климкович Е.А., Лошкарев Ю.М. // Укр. хим. журн. -1971. -XXXIV, № 6. -С. 823—827.
11. Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Кривохижина Л.А. // Там же. -1973. -XXXIX, №10. -С. 1293—1294.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 04.10.2012

Н.В.Сыч, М.Ф.Ковтун, В.П.Вольнец

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТРАЦИТОВОГО КАТИОНООБМЕННИКА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Определены закономерности окисления антрацита разной степени активации в интервале температур 300—400 °С. Изучена сорбция ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) из водных растворов, оценена эффективность использования антрацита в качестве катионообменника.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что многие виды природных углей, подобно активным углям, обладают катионообменными свойствами, которые можно усилить путем окислительной и термической обработки [1—4]. Окислением обычных активных углей (АУ) при нагревании до 350—450 °С в атмосфере воздуха получают так называемые окисленные угли (ОУ) [1, 5], обладающие выраженной способностью к избирательному ионному обмену вследствие наличия на их поверхности кислотных групп, замещающих ионы водорода на катионы металлов. Они проявляют также способность к образованию поверхностных комплексов разной прочности с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами (КПФГ) при сорбции ионов металлов [1]. Эти свойства можно эффективно использовать для глубокой очистки технологических растворов, избирательного выделения и концентрирования микропримесей [6], при получении высокочистых препаратов и др.

Для широкомасштабного проведения процессов водоочистки и водоподготовки, удаления ионов тяжелых металлов важным аспектом является также цена используемых сорбционных материалов. И в этом случае образующиеся на предприятиях угольной промышленности отходы мелких фракций антрацита могут служить привлекательным технологическим сырьем для получения качественных и дешевых активированных углей и катионообменников. Кроме этого, использование мелких фракций антрацита позволит расширить ассортимент сорбционных материалов с полезными свойствами и широким спектром применения.

В связи с этим представляется интересным изучить возможность получения катионообмен-

ника на основе антрацита — дешевого природного ископаемого угля с неограниченными запасами, высоким содержанием углерода, низкой зольностью.

Цель данной работы — поиск оптимальных температурно-временных условий окисления частично активированного антрацита, изучение сорбции ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) из водных растворов с солевым фоном, оценка эффективности его использования в качестве катионообменника.

В качестве объекта исследования использовали антрацит марки А Донецкого бассейна (Свердловск, Луганская обл.), измельченный до фракции размером 0.5—2.0 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Первоначально антрацит активировали водяным паром при температуре 850 °С до степеней обгара 20, 40 и 60 %. Полученные активаты окисляли в атмосфере увлажненного воздуха при температуре 300, 350 и 400 °С до достижения степени обгара 20—30 %. Для оценки эффективности окисления активированного антрацита окислительной обработке подвергали и исходный (ископаемый) уголь.

В процессе окисления фиксировали величину обгара за определенные промежутки времени, определяли достигаемые значения статической обменной емкости (СОЕ).

В отдельных случаях проводили измерение величины рН окисленных образцов, измеряли объем сорбционных пор по бензолу и метанолу [7], изучали сорбционную активность по иоду и метиленовому голубому, измеряли удельную поверхность по аргону, выполняли анализ кислородсодержащих групп путем титрования основаниями

различной силы (метод Бема) [8]. Согласно этому методу общее содержание кислородсодержащих карбоксильных и фенольных групп определяли по сорбции 0.1 н. раствора NaOH, слабо- и сильнокислотных карбоксильных — по 0.1 н. Na_2CO_3 , сильнокислотных карбоксильных — по 0.1 н. NaHCO_3 . По соответствующей разности в величинах СОЕ устанавливали содержание фенольных и слабокислотных карбоксильных групп.

Известно [3], что существенное влияние на обменную емкость углеродного катионообменника оказывает химическая природа сырья, его пористость и удельная поверхность, то есть факторы, определяющие количество доступных реакционных центров, на которых осуществляется формирование ионогенных групп.

Каменные угли и антрацит в частности — своеобразные природные соединения с неразвитой пористостью. Удельная поверхность ископаемого антрацита невелика ($0.7\text{--}1.0\text{ м}^2/\text{г}$), поэтому проведение предварительного активирования исследуемых образцов имеет своей целью развитие системы пор, образование новых активных центров, доступных кислороду воздуха. В свою очередь, образование на поверхности ОУ различных кислотных группировок, содержащих координационно ненасыщенные атомы кислорода и связанных с системой сопряженных связей, способствует тому, что при последующем взаимодействии углей с отдельными катионами металлов происходит не только обмен ионов водорода на катионы, но и образование более или менее прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы углей выступают в качестве лигандов.

Для понимания процесса окисления антрацита большое значение имеет изучение кинетики нарастания статической обменной емкости при повышении температуры. Это важно для определения оптимальных температурных границ устойчивости образующихся кислородсодержащих групп, принимающих участие в катионообменных процессах.

Из кинетических кривых, приведенных на рис. 1, следует, что скорость накопления функциональных групп во всех рассматриваемых случаях растет с повышением температуры. Так, чтобы достичь степени окисления, характеризующейся $\text{СОЕ} = 1.0\text{ мг-экв/г}$ при 300°C , необходимо несколько десятков часов, тогда как при 350

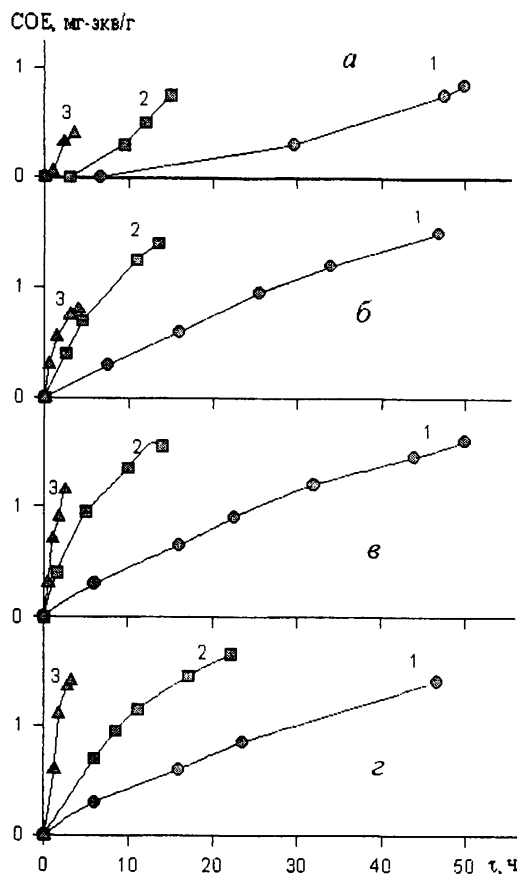


Рис. 1. Кинетические кривые изменения статической обменной емкости СОЕ , мг-экв/г в процессе окисления образцов исходного (а) и предварительно активированных до степени обгара 20 (б), 40 (в), 60 % (г) образцов антрацита. Температура окисления, $^\circ\text{C}$: 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400. t — время, ч.

$^\circ\text{C}$ для этого требуется 6–8 ч, а при 400°C — 2–4 ч. Характер кинетических кривых принципиально не изменяется для образцов с предварительным активированием — линейность на первоначальном участке с последующей тенденцией к “насыщению”. Для исходного антрацита характерна вогнутость кривых, обусловленная неэффективностью процесса окисления на начальном участке, по-видимому, из-за неразвитости поверхности. Для образцов антрацита, предварительно активированных до 20–60 %-го обгара, достигаемые величины СОЕ достаточно близки по значению. При окислении же исходного антрацита показатель СОЕ существенно ниже; при этом наблюдается также вспучивание материала, сопровождающееся увеличением его объема.

Из рис. 2 видно, что формирование протоногенных групп на поверхности образцов антрацита при их окислении сопровождается различной потерей массы (обгаром) в зависимости от температуры обработки. При 300 °С образцы предварительно активированного антрацита характеризуются резким набором СОЕ, в то время как для исходного антрацита накопление СОЕ замедляется и достигаемые величины при соответствующих значениях обгара значительно ниже. При более высокой температуре окисления разница для исходного и активированных образцов становится еще более ощутимой. При этом наблюдается влияние степени предварительного активирования — чем выше обгар при активировании, тем больше величина достигаемых значений СОЕ при соответствующих значениях обгара. Из рис. 2 также следует, что интервал 300—350 °С является оптимальным для проведения окисления. При более высокой температуре, по-видимому, интенсифицируется процесс горения углерода и, соответственно, уменьшается доля поверхностных функциональных групп.

Для проведения сорбционных исследований в качестве объектов были взяты образцы активированного и окисленного антрацита, характеристика которых приведена в таблице.

Сорбционные свойства получаемых катионообменников оценивали путем проведения сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} из раствора Рингера, содержащего в качестве солевого фона, г/л: NaCl — 9.0, KCl — 0.42, CaCl_2 — 0.24, NaHCO_3 — 0.15. Сорбционные испытания проводили при pH 4 в статичес-

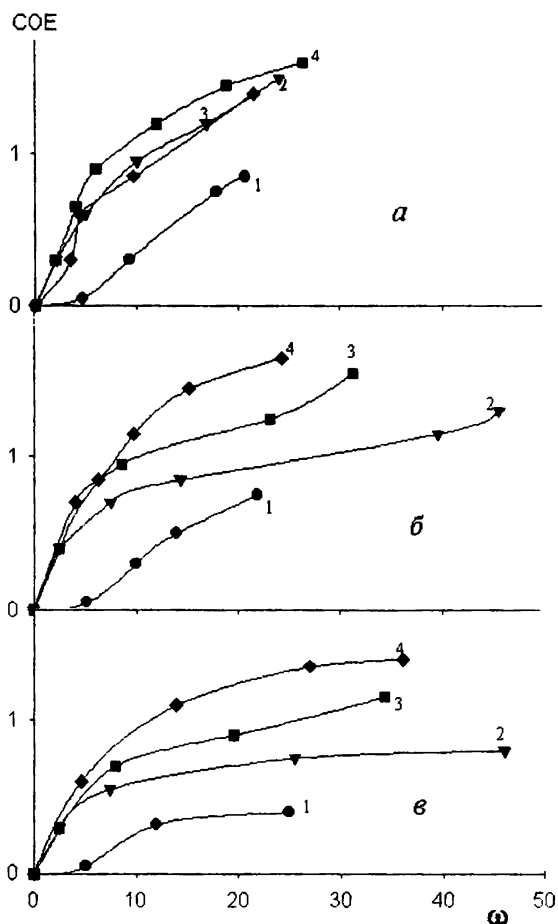


Рис. 2. Зависимость величины СОЕ, мг-экв/г от степени обгара ω , % в процессе окисления исходного (1) и предварительно активированных до степени обгара 20 (2), 40 (3) и 60 % (4) образцов антрацита. Температура окисления: а — 300, б — 350, в — 400 °С.

Физико-химические и порометрические характеристики исследуемых углей

Уголь	$\rho^*, \text{г/см}^3$	pH	Об- гар**, %	СОЕ, мг-экв/г		Z ***, мг-экв/г			$W_s, \text{см}^3/\text{г}$		Сорбция		$S_{\text{уд}}$ по аргону, $\text{м}^2/\text{г}$
				HCl	NaOH	сильных карбоксильных	слабых карбоксильных	фено- льных	по C_6H_6	по CH_3OH	I_2 , %	МГ****, мг/г	
Антрацит ак- тивированный	0.50	8.98	62	0.6	—	—	—	—	0.35	0.35	75	100	842
Антрацит окисленный	0.42	3.53	68.4	0	1.5	0.8	0.1	0.6	0.39	0.39	61	112	930

* ρ — Насыпная плотность; ** величина обгара приведена с учетом предварительного активирования исходного сырья; *** Z — количество кислородсодержащих групп; **** МГ — метиленовый голубой.

ких условиях при соотношении Т:Ж=1:100 и времени контакта при непрерывном перемешивании не менее 6 ч. Концентрацию ионов в модельном растворе, имитирующем многокомпонентную систему, содержащую ионы Ca^{2+} , до и после установления сорбционного равновесия определяли по стандартной методике на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115М-1.

Зная концентрации фильтрата до (C_0) и после сорбции (C_p), навеску сорбента (m) и объем раствора заливаемой пробы (V), рассчитывали величину сорбции (A) и коэффициент распределения (K_p) для сорбируемых ионов металлов по формулам:

$$A = (C_0 - C_p)V/m;$$

$$K_p = A/C_p \cdot 1000.$$

Анализ представленных на рис. 3 изотерм

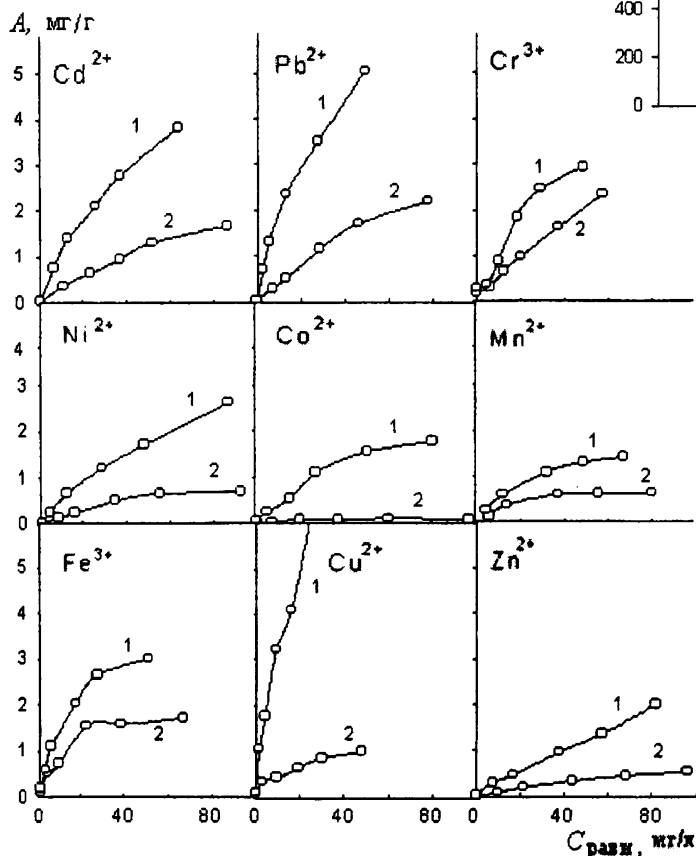


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов из раствора Рингера при pH 4 на окисленном при температуре 300 °C (1) и активированном (2) образцах антрацита. A — сорбция ионов металлов; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация.

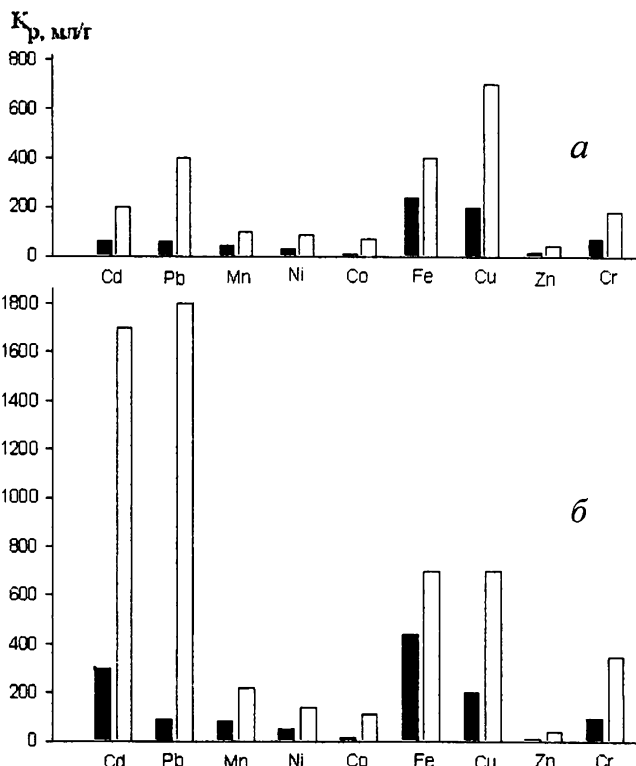
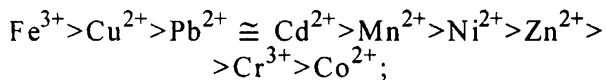


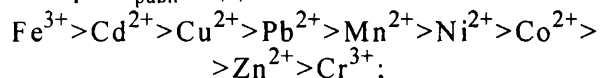
Рис. 4. Диаграмма коэффициентов распределения K_p , мл/г для образцов активированного (окрашенные столбики) и окисленного при температуре 300 °C (неокрашенные столбики) антрацита при $C_{\text{равн}}=1$ мг/л (а) и $C_{\text{равн}}=\text{ПДК}$ (б).

сорбции свидетельствует о том, что образцы окисленного антрацита, как и ожидалось, обладают большей способностью адсорбировать ионы тяжелых металлов, чем исходные активированные аналоги. Эффективность сорбции в каждом конкретном случае оценивалась путем сравнения величин K_p для активированных и окисленных образцов при стандартных условиях: $C_{\text{равн}}=1$ мг/л и $C_{\text{равн}}=\text{ПДК}$ исследуемых катионов (рис. 4), величины которых в водах питьевого водоснабжения составляют согласно ГОСТ2874-82, мг/л: $\text{Cu}^{2+} - 1.0$; $\text{Pb}^{2+} - 0.03$; $\text{Zn}^{2+} - 5.0$; $\text{Cr}^{3+} - 0.05$; $\text{Mn}^{2+} - 0.1$; $\text{Fe}^{3+} - 0.3$; $\text{Co}^{2+} - 0.1$; $\text{Ni}^{2+} - 0.1$; $\text{Cd}^{2+} - 0.001$. По способности поглощаться исследованные катионы могут быть расположены в следующие ряды активности:

— активированный антрацит:
при $C_{\text{равн}}=1$ мг/л —

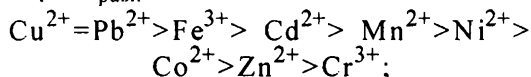


при $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$ —

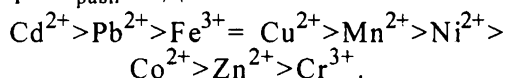


— окисленный антрацит:

при $C_{\text{равн}} = 1 \text{ мг/л}$ —



при $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$ —



Из диаграммы (рис. 4), где представлены численные значения K_p , видно, что наибольшая селективность сорбции отмечается у катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . При этом сорбционная способность окисленных образцов повышается при сорбции Cu^{2+} в 3.5 раза, Cd^{2+} — в 6, Pb^{2+} — в 18 раз. Для остальных катионов характерно увеличение K_p в 2–3 раза. Такое расположение ионов в рядах активности делает перспективным использование антрацитового катионообменника, в особенности, для очистки воды от токсичных тяжелых металлов, а также для извлечения микропримесей ионов Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} при кондиционировании технологических растворов.

ВЫВОДЫ. Таким образом, можно заключить, что эффективность окисления антрацита влажным воздухом и достижение значительных величин СОЕ определяется температурными условиями ведения процесса, а также степенью предварительного активирования антрацита. Оптимальным температурным интервалом для получения максимальных значений СОЕ является интервал 300—350 °С при обгаре предварительно активированных образцов на уровне 40—60 %. В результате окисления активированного антрацита существенно повышается объем сорбционных пор, удельная поверхность и, как следствие, сорбционная активность по тестируемым

веществам. Кроме того, окисленный антрацит обладает выраженными свойствами карбоксильного катионита по отношению к многозарядным ионам металлов. Установлены ряды активности поглощения ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} активированными и окисленными образцами антрацита при стандартных условиях ($C_{\text{равн}} = 1 \text{ мг/л}$ и $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$) и выявлена достаточно высокая селективность сорбции окисленным антрацитом ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} из сложного солевого раствора.

РЕЗЮМЕ. Визначено закономірності окиснення антрациту різного ступеня активації в інтервалі температур 300—400 °С. Вивчено сорбцію іонів важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) із водних розчинів, оцінено ефективність використання антрациту в якості катіонообмінника.

SUMMARY. The peculiarities of anthracite oxidation at a temperature interval 300—400 °C have been defined. The sorption activity of cation exchanger concerning the removal of heavy metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) from complicated salt solutions have been studied. The efficiency of its application as cationexchanger has been evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия. 2000.
3. Бутузова Л.Ф. Адсорбенты на основе природных углей. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1989.
4. Бутузова Л.Ф. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Донецк, 1999.
5. Lyubchik S.B., Benaddi H., Shapranov V.V., Beguin F. // Carbon. -1997. -35. -P. 162—165.
6. Lyubchik S.B., Tikhonova L.P., Tarasenko Yu.A. et al. // Appl. Surface Science. -2006. -252. № 17. -P. 6084—6088.
7. Кельцев Н.К. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. Boehm H.P. // Adv. Cataland Relat. Subj. -1966. № 16. -P. 179—274.

Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, Л.Д.Юрчишин

ТЕРМОДИНАМІКА І КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ГЕРМАНІЙ ТЕЛУРИДУ β -GeTe

Методами термодинаміки і кристалохімії досліджено дефектну підсистему кристалів германій телуриду. Визначено концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в залежності від температури та тиску пари халькогену в умовах двотемпературного відпалу. Розраховано енергії утворення моновакансій та антиструктурних атомів. Встановлено, що у високотемпературній модифікації β -GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} .

ВСТУП. Германій телурид — перспективний матеріал для створення на його основі високо-ефективних термоелектричних перетворювачів теплової енергії для області температур 300—900 K [1]. GeTe — вироджена напівпровідникова сполука, для якої характерна структурна нестійкість [1]. Процес кристалізації у структурі NaCl (β -GeTe) при температурах вище 650 K проходить зі значним відхиленням від стехіометрії в бік надлишку телуру, що зумовлює виключно p -тип провідності [2]. З пониженням температури до 600—650 K стабільною є α -фаза GeTe з ромбоєдричною ґраткою. У такому нестехіометричному матеріалі весь комплекс фізико-хімічних властивостей визначається власними точковими дефектами та їх комплексами.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених особливостям властивостей GeTe [1—8], його дефектна підсистема є недостатньо дослідженою. Так, автори [2, 3] домінуючими точковими дефектами кристалічної ґратки вважають вакансії германію V_{Ge}^{2-} , що створюють резонансні акцепторні рівні у валентній зоні [4—6]. Окрім вакансій металу, в роботах [5, 7] для інтерпретації результатів електричних вимірювань розглянута модель дефектної підсистеми, в якій враховано антиструктурні атоми телуру Te_{Ge}^{1+} , що є донорами і можуть компенсувати електричну дію. Проте кількісному розрахунку концентрації точкових дефектів у залежності від технологічних умов отримання кристалів присвячена невелика кількість робіт [6].

У даній роботі, використовуючи метод термодинамічних потенціалів, проведено розрахунок енергій утворення точкових дефектів та їх концентрацій.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Концентрації точкових дефектів у β -GeTe при температурі T та заданому надлишку телуру X_{Te} можуть бути визначені шляхом мінімізації вільної енергії кристалу:

$$F = F_0 + E_{V_{Ge}^{2-}}[V_{Ge}^{2-}] + E_{Te_{Ge}^{1+}}[Te_{Ge}^{1+}] + nE_C - pE_V - T(S_k + S_n + S_p) \quad (1)$$

з урахуванням умови:

$$[V_{Ge}^{2-}] + 2[Te_{Ge}^{1+}] = X_{Te}. \quad (2)$$

Тут F_0 — вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів; E — енергія утворення точкового дефекту; $[V_{Ge}^{2-}]$, $[Te_{Ge}^{1+}]$ — концентрації двократно йонізованих вакансій германію та однократно йонізованих антиструктурних дефектів; n , p — концентрації електронів і дірок; E_C , E_V — енергії дна зони провідності та верхнього краю валентної зони; S_k — конфігураційна ентропія; S_n , S_p — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S = k \ln(W), \quad (3)$$

де W — термодинамічна ймовірність. Для конфігураційної ентропії катіонної підґратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_k = k \ln \left(\frac{N!}{(N - [V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])! \cdot [V_{Ge}^{2-}]! [Te_{Ge}^{1+}]!} \right), \quad (4)$$

де N — концентрація вузлів катіонної підґратки.

Для електронів і дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (5)$$

де N_C, N_V — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно.

Використовуючи дані роботи [8] щодо концентраційної залежності ефективної маси дірок у GeTe та припускаючи справедливості такої ж залежності для електронів, їх концентрації можуть бути розраховані наступним чином:

$$n = N_C \cdot a e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad p = N_V \cdot a e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (6)$$

де

$$N_C = a \cdot N_{C,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{\frac{b\mu}{kT}}, \quad N_{C,0} = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

та

$$N_V = a \cdot N_{V,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}},$$

$$N_{V,0} = \left(\frac{2\pi m_{h,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Тут коефіцієнти a та b — поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі; E_g — ширина забороненої зони; μ — хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$[Te_{Ge}^+] - 2[V_{Ge}^{2-}] = n - p. \quad (9)$$

У формулах (6)–(8), аналогічно до роботи [9], експериментальні залежності $m^*(p)$ з роботи [8] апроксимовані функцією:

$$m^*/m_0 = \alpha p^\beta = 0.2 \cdot 10^{-6} \cdot p^{1/3}. \quad (10)$$

При двотемпературному відпалі β -GeTe у парі телуру концентрації точкових дефектів можуть бути визначені з рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі μ_i^g та кристалі μ_i^s [9]:

$$-\mu_{V_{Ge}^{2-}}^s = \mu_{Ge}^g, \quad \mu_{Te_{Ge}^{1+}}^s = \mu_{Te}^g + \mu_{V_{Ge}^{2-}}^g. \quad (11)$$

Хімічний потенціал пари:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (12)$$

Для одноатомного газу Ge:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2})). \quad (13)$$

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2}) +$$

$$+ \ln(h^2/8\pi^2 I kT) + \ln(h\nu/kT)), \quad (14)$$

тут m — маса атома або молекули; $I = ml^2$ — момент інерції молекули, l — відстань між ядрами молекули; ν — внутрішня частота коливань молекули.

В отриманих рівняннях тиск пари германію P_{Ge} можна виразити через тиск пари телуру P_{Te} , використовуючи константу рівноваги реакції $GeTe(s) \leftrightarrow Ge(g) + 1/2 Te(g)$, $K_p = P_{Ge}(P_{Te})^{1/2}$. Температурна залежність константи $K_p(T)$, розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботах [10–12], та описаного у [13] методу:

$$\lg(K_p(T), \text{атм}^{3/2}) =$$

$$= -\frac{25372}{T} - 0.037 \cdot \ln T + 11.34. \quad (15)$$

Хімічний потенціал дефекту може бути визначений шляхом диференціювання вільної енергії кристала (1) по концентрації дефектів. Використовуючи формулу Стірлінга для спрощення виразів з факторіалом, а також враховуючи, що концентрація дефектів значно менша N , для двократно йонізованої вакансії германію отримаємо:

$$\mu_{V_{Ge}^{2-}}^s = E_{V_{Ge}^{2-}} - kT \ln \left(\frac{N_{J-}([V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])}{[V_{Ge}^{2-}]} \right) +$$

$$+ \left[n \left(E_C - kT \left(\ln \frac{N_C - n}{n} - \frac{N_C}{2n} \ln \frac{N_C - n}{N_C} \right) \right) + \right.$$

$$\left. + p \left(E_V - kT \left(\ln \frac{N_V - n}{n} - \frac{N_V}{2n} \ln \frac{N_V - n}{N_V} \right) \right) \right]$$

$$\cdot \frac{2b}{kT} \frac{d\mu}{d[V_{Ge}^{2-}]}. \quad (16)$$

Похідна від хімічного потенціалу електронів, визначеного з рівняння електронейтральності (9), дорівнює:

$$\frac{d\mu}{d[V_{Ge}^{2-}]} = \frac{kT}{2b} \cdot$$

$$\frac{Z_{V_{Ge}^{2-}}}{\sqrt{(-2[V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])^2 + 4\alpha^6 a^4 N_{C,0}^2 N_{V,0}^2 e^{-2bE_g/kT}}}.$$

Аналогічні вирази отримані і для антиструктурного дефекту.

Енергії утворення вакансій, згідно з [14], мо-

жуть бути визначені за рівнянням:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (18)$$

Величину E_0 вибрано рівною енергії атомізації сполуки E_{at} з роботи [15]. E_Z — енергія утворення нових зв'язків, що визначається як $E_Z = x \cdot \delta_1$, де x — кількість нових зв'язків А–А (для V_B) чи В–В (для V_A); δ_1 — енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів А чи В [15] відповідно. E_K у рівнянні (18) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії: $E_K = z_{A,B}^* z_{A,B}^* \cdot (4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r)^{-1}$. Тут z^* — ефективні заряди атомів; ϵ_0 — електрична стала; ϵ — статична діелектрична проникність [16]; r — відстань між атомами одного сорту. Ефективні заряди визначено за даними про йонність: $z^* = n\sqrt{i}$; n — показник заломлення; i — йонність: $i = 1 - \exp(-0.18\Delta X^2 v/N)$ [15]. Тут ΔX — різниця електронегативностей атомів металу та халькогену; v — валентність; N — координаційне число.

Четвертий та п'ятий доданки у рівнянні (18) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої і другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте, як було показано в [17], їх внесок у (18) для сполук A_4B_6 не є суттєвим і ним можна знехтувати.

Залишивши у виразі (18) тільки перші два доданки, ми використали його для визначення енергії утворення антиструктурного дефекту. З урахуванням різної кількості зв'язків у сполучі та кристалах компонентів використовується формула матиме вигляд:

$$E_{A_B(B_A)} = E_0 - x_1 \frac{E_{at,A(B)}}{x_2}. \quad (19)$$

Тут E_0 , як і у виразі (18), вважається рівною енергії атомізації сполуки; x_1 — кількість зв'язків між найближчими сусідами у германій телуриді; $E_{at,A(B)}$ — енергія атомізації чистих компонентів; x_2 — кількість зв'язків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

Таким чином, отримані значення енергій утворення точкових дефектів становлять: $E(V_{Ge}) = 3.99$, $E(V_{Te}) = 1.59$, $E(Ge_{Te}) = 4.20$, $E(Te_{Ge}) = 5.58$ eВ.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Результати проведених розрахунків представлені на рис. 1–3. Експериментальні значення, наведені на рис. 1,

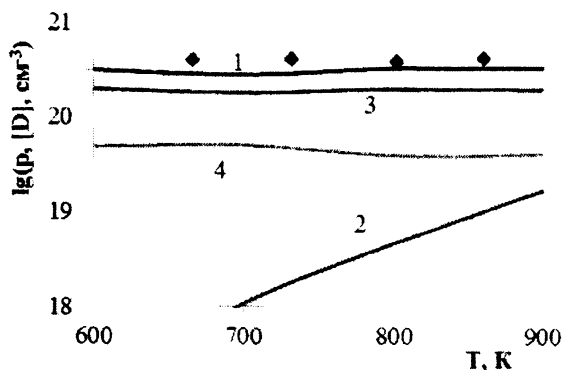


Рис. 1. Залежність концентрації дірок p (1), електронів n (2) та точкових дефектів $[V_{Ge}^{2-}]$ (3), $[Te_{Ge}^{1+}]$ (4) у кристалах β -GeTe від температури. Криві — розрахунок, точки — експеримент [4]. Концентрація надлишкового телуру 0.015 % ат.

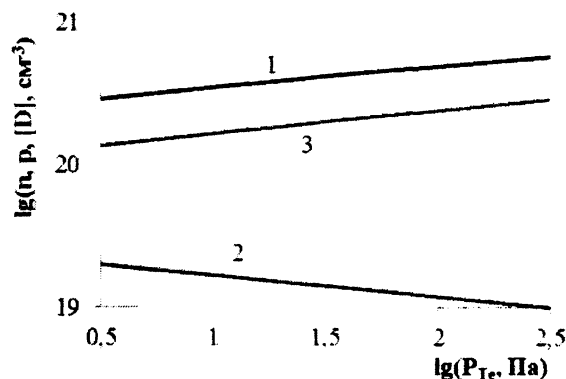


Рис. 2. Барична залежність концентрації вільних дірок p (1), електронів n (2) та двократно йонізованих вакансій германію $[V_{Ge}^{2-}]$ (3) у GeTe за умов відпалу у парі телуру ($T=900$ K).

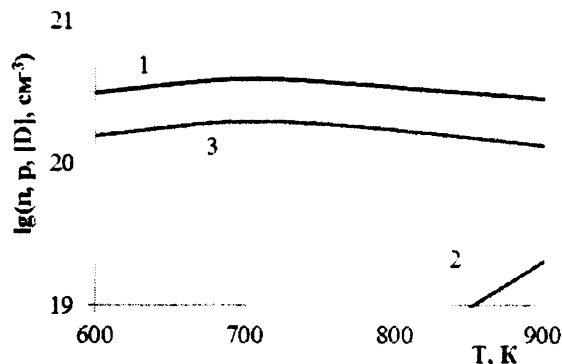


Рис. 3. Температурна залежність концентрації вільних дірок p (1), електронів n (2) та двократно йонізованих вакансій германію $[V_{Ge}^{2-}]$ (3) у GeTe за умов відпалу у парі телуру ($P_{Te} = 10^{0.5}$ Па).

отримані з використанням температурних залежностей коефіцієнта Холла [7] та фактора Холла [8]. Знаходження мінімуму вільної енергії (рівняння (1)) проводили чисельно методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково. Крок збурення визначався випадково в межах від нуля до деякого максимального значення. З ростом кількості ітерацій максимальний крок збурення зменшувався за експоненціальним законом (коефіцієнт в експоненті генерувався випадково). Умову зв'язку (рівняння (2)) враховували за методом штрафних функцій. Розв'язок системи рівнянь рівності хімічних потенціалів (11) проводили шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок.

Таким чином, з аналізу результатів, представлених на рис. 1, можна стверджувати, що у високотемпературній β -фазі GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} , а концентрація антиструктурних атомів телуру $[Te_{Ge}^{1+}]$ — на порядок нижчою. Відпал кристалів у парі телуру не змінює домінуючого типу дефектів, а лише призводить до суттєвого, на кілька порядків, зменшення концентрації антиструктурних дефектів.

Зазначимо, що при розрахунках не враховували вільну коливну енергію дефектів, зумовлену зміною частот коливань атомів біля точкового дефекту з ω_0 на ω . Біля антиструктурних дефектів така зміна не є суттєвою і величина $\omega/\omega_0 \approx 1$ [9]. Для вакансій, як впливає з аналізу даних, представлених у роботі [18], частоти можуть збільшуватись або зменшуватись більш ніж у три-чотири рази. Проте зміна енергії утворення дефекту, зумовлена змінюванням частот коливань атомів, не перевищує 10–20 %, а тому можна припустити, що перебіги у концентраціях точкових дефектів не приведуть до зміни домінуючого типу точкових дефектів.

Також варто звернути увагу на відсутність у літературі достовірних даних щодо розміщення домішкового рівня вакансії германію та інших дефектів у енергетичній схемі германій телуриду. Так, зокрема, енергія йонізації вакансії германію відома лише досить приблизно ($\epsilon_i \approx E_V - (0.1-0.2)$ eV [2, 6]). Оскільки рівень Фермі, згідно з розрахунковими даними, знаходиться досить близько біля рівня вакансії германію ($\epsilon_i \approx E_V - (0.05-0.1)$ eV), точність визначення ϵ_i може впливати на теоретично визначену концен-

трацію йонізованих дефектів. Проте представлено на рис. 1 теоретична залежність $p(T)$ досить точно описує дані холлівських вимірювань, що може бути підтвердженням адекватності представленої моделі дефектної підсистеми.

ВИСНОВКИ. На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми, яка включає двократно йонізовані вакансії V_{Ge}^{2-} та однократно йонізовані антиструктурні атоми телуру Te_{Ge}^{1+} , проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури та парціального тиску пари телуру за умов двотемпературного відпалу кристалів. Показано, що зростання тиску пари халькогену приводить до лінійного росту концентрації дірок, а збільшення температури відпалу при фіксованому значенні тиску пари халькогену зумовлює немонотонну залежність $p(T)$ з максимумом біля 700 K.

За термохімічними експериментальними даними розраховано енергії утворення катіонних та аніонних моновакансій, а також антиструктурних дефектів у β -GeTe. Отримані величини становлять, eV: 3.99 для V_{Ge} , 1.59 для V_{Te} , 4.20 для Ge_{Te} , 5.58 для Te_{Ge} .

Встановлено, що у високотемпературній модифікації β -GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} , а концентрація антиструктурних атомів телуру Te_{Ge}^{1+} — на порядок нижча. Відпал кристалів у парі телуру призводить до суттєвого зменшення концентрації антиструктурних атомів телуру Te_{Ge}^{1+} .

РЕЗЮМЕ. Методами термодинамики і кристалохімії досліджена дефектна підсистема кристаллов германій телурида. Определены концентрации точечных дефектов и свободных носителей заряда в зависимости от температуры и давления пара халькогенами в условиях двухтемпературного отжига. Рассчитаны энергии образования моновакансий и антиструктурных атомов. Установлено, что в высокотемпературной модификации β -GeTe доминирующими дефектами являются двукратно ионизованные вакансии германия V_{Ge}^{2-} .

SUMMARY. Investigated the defect subsystem crystal germanium telluride using the thermodynamics and crystal chemistry methods. Calculate the concentration of point defects and free carriers as a function of temperature and chalcogen vapor pressure in the conditions of two-temperature annealing. Calculated energy forma-

tion of monovacancies and antisite atoms. Found that in the high-temperature modification β -GeTe dominant defects are doubly ionized germanium vacancies V_{Ge}^{2-} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. -Ужгород: Закарпаття, 2004. -Т. 1.
2. Сабо Є.П. // Термоелектрика. -2000. -№ 3. -С. 30—46.
3. Грузинов Б.Ф., Жукова Т.Б., Коломоец Н.В. и др. // Неорган. материалы. -1974. -10, № 7. -С. 1219—1225.
4. Черник И.А., Константинов П.П., Вышинский А.Г., Березин А.В. // Физика тв. тела. -1986. -28, № 6. -С. 1939—1941.
5. Гогишвили О.Ш., Кононыхин В.С., Лалыкин С.П. // Журн. неорган. химии. -1979. -24, № 4. -С. 860—864.
6. Edwards A. Theory of Intrinsic Defects in Crystalline GeTe and of Their Role in Free Carrier Transport. -Final Report. Kirtland, Air force research laboratory, 2008.
7. Грузинов Б.Ф., Константинов П.П., Мойжес Б.Я. и др. // Физика и техника полупроводников. -1976. -10, № 3. -С. 497—502.
8. Коржуев М.А. // Там же. -1993. -35, № 11. -С. 3043—3052.
9. Фрейк Д., Горічок І., Лисюк Ю., Шевчук М. // Хімія металів і сплавів. -2012. -5, № 1/2. -С. 1—7.
10. Алиева Дж.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Баку, 2005.
11. Pradyot Patnaik. Handbook of inorganic chemicals. -United States of America: McGraw-Hill Comp., 2002.
12. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Вискман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов: Справочник. -Киев: Наук. думка, 1979.
13. Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П. Химическая термодинамика (задачи, примеры, задания). Учебное пособие / Под ред. В.Н.Простова. -М.: Изд-во МФТИ, 2000.
14. Вернер В.Д., Ничуговский Д.К. // Физика тв. тела. -1973. -15. -С. 2012—2013.
15. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог-МГУ, 2000.
16. Nicolic P.M. // Matematica i fizika. -1971. -№ 354—356. -Р. 51—121.
17. Прокопів В.В., Горічок І.В., Юрчишин Л.Д. // Фізика і хімія тв. тіла. -2010. -11, № 4. -С. 849—852.
18. Крэггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. -М.: Мир, 1969.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 17.09.2012

О.В.Сема, А.Г.Волощук, І.М.Кобаса

ВПЛИВ pH НА ІОННИЙ ОБМІН У СИСТЕМІ $\text{CdSb—Cu}^{2+}\text{—H}_2\text{O}$

Методами потенціометрії, термодинамічного аналізу і скануючої електронної мікроскопії досліджено вплив pH на контактне виділення міді на поверхні монокристалів CdSb. Показано, що можливість іонного обміну в системі $\text{CdSb—Cu}^{2+}\text{—H}_2\text{O}$ визначається кристалохімічним станом поверхні напівпровідника і хімічною формою існування іонів Cu^{2+} у розчині, при цьому контактне виділення міді на поверхні електрода відбувається згідно з реакцією: $\text{CdSb} + x\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}_{1-x}\text{Sb} + x\text{Cd}^{2+}$.

ВСТУП. Контакт метал—напівпровідник є важливим функціональним елементом багатьох електронних і фотоелектронних приладів. Узагальненню результатів дослідження електрофізичних властивостей межі поділу метал—напівпровідник присвячені роботи [1–4], в яких остання розглядається як складна структура, що включає нанорозмірні проміжні шари перемінного складу і змінений поверхневий шар напівпровідника. Фізико-хімічні властивості контакту визначаються хімічною природою металу та способом його нанесення на поверхню. Утворення цих шарів відбувається в результаті взаємної дифузії контактуючих речовин та їх хімічної взаємодії з утворенням нових хімічних сполук [5]. Серед можливих методів одержання контактів метал—напівпровідник малодослідженим є контактне виділення металів (цементация) на поверхні напівпровідників.

Суттєвий вплив на процес контактного виділення металу має стан поверхні напівпровідника і pH електроліту, величина якого визначає хімічну форму металу-цементатора і продуктів реакції [6, 7]. Слід відмітити, що контактне виділення металів вивчалось, в основному, на елементарних напівпровідниках. Щодо напівпровідникових сполук, то такі дослідження носять фрагментарний характер. Разом з тим сучасний розвиток електронної техніки, сенсорно-аналітичного приладобудування потребують створення гетероструктур метал—напівпровідник на основі напівпровідникових сполук та твердих напівпровідникових розчинів [8].

Кадмій стибід — представник напівпровідникових сполук типу A_2B_5 , який широко використовується для виготовлення термоелектричних, фотоелектричних та оптичних приладів [9].

Досконала технологія одержання високоякісних монокристалів, всебічне дослідження фізичних, хімічних та електрохімічних властивостей CdSb дає підстави розглядати цей напівпровідник як модельний матеріал для дослідження кінетики і механізму гетерогенних процесів у системі напівпровідник—електроліт.

Узагальнення літературних даних [10, 11] засвідчує, що оптимальними умовами контактного виділення металів на поверхні напівпровідникових електродів є поверхня, максимально наближена до атомарно чистої. Згідно з діаграмою Пурбе системи $\text{CdSb—H}_2\text{O}$ [12] у залежності від pH середовища поверхня CdSb може знаходитися як в активному, так і в пасивному станах. Активний стан поверхні напівпровідника зумовлений процесами його стехіометричного розчинення в сильно кислих розчинах ($\text{pH} < 2$). У слабокислих, нейтральних і слаболужних середовищах на поверхні монокристалів CdSb формуються оксидні та гідроксидні сполуки. Такими сполуками в залежності від pH та величини потенціалу окисника можуть бути $\text{Sb}(\text{OH})_3$, HSbO_2 , Sb_2O_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Зрозуміло, що різний хімічний стан поверхні напівпровідника буде значною мірою впливати на реакцію контактного виділення металів, оскільки остання, як показано в роботі [13], відбувається за участю поверхневих атомів кадмію.

Відомо [14], що в залежності від pH мідь у водних розчинах може існувати у вигляді іонів Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ та $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ і, відповідно, срібло — у вигляді Ag^+ , AgOH^0 , $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ та $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}$. Наявність у розчинах різних іонних форм металів, безумовно, впливатиме на кінетику і механізм іонообмінних реакцій у системі $\text{CdSb—Cu}^{2+}\text{—H}_2\text{O}$.

У роботі представлені результати потенціометричного дослідження контактного виділення міді на монокристалах CdSb із кислих водних розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та AgNO_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Використовували нелегований монокристалічний кадмій стибід *p*-типу провідності, синтезований методом Чохральського. Електрохімічні характеристики монокристала: питома електропровідність $0.35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; концентрація носіїв струму $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; рухливість основних носіїв струму $200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; густина дислокацій $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Робочими електродами слугували пластинки CdSb ($S=1 \text{ см}^2$), поверхня яких була орієнтована у площині (001). Омичний контакт на тильній поверхні пластинки створювали шляхом нанесення плівки золота з розчину [15], до якої припаювали мідний провідник. Контакт і неробочу поверхню електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Потенціал досліджуваних електродів вимірювали за допомогою потенціостату ПИ-50-11, відносно аргентумхлоридного електрода порівняння. Перемішування електроліту здійснювали магнітною мішалкою. Отримані значення електродних потенціалів перераховували відносно нормального водневого електрода. Перед кожним дослідом електроди піддавали хімічній обробці в поліруючому травнику складу (об'ємні відношення компонентів) — $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 12:1$ [16]. Після травлення електроди ретельно промивали у 5–6 порціях деіонізованої води.

Якісний і напівкількісний аналіз поверхні монокристалів CdSb після хімічного поліруючого травлення і їх контакту з розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-T 220A.

Результати, що відображають вплив pH на стаціонарний потенціал CdSb-електродів у розчинах систем $\text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$, представлені на рис. 1.

Аналіз експериментальних результатів (рис. 1) дозволяє виділити характерні особливості електродної поведінки CdSb-монокристалів у досліджуваних розчинах. Як видно, підвищення концентрації іонів Cu^{2+} викликає зменшення потенціалу CdSb-електрода в область більш високих значень, а підвищення pH приводить до того, що при $\text{pH} > 6$ потенціал електрода набуває від'ємних значень.

Характерною особливістю залежностей $E =$

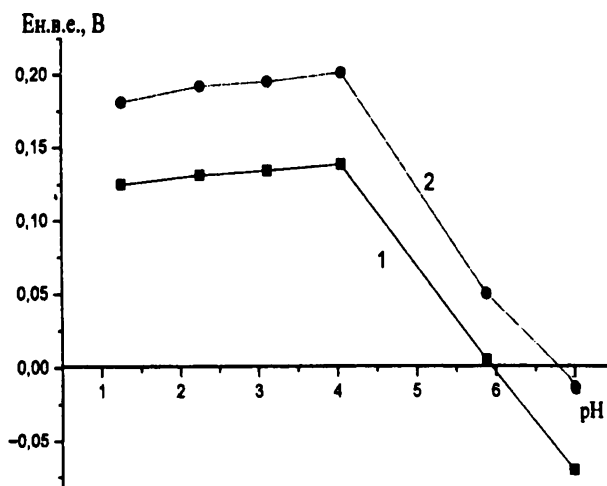


Рис. 1. Залежність стаціонарного електродного потенціалу CdSb від pH у розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Концентрація іонів Cu^{2+} , ммоль/дм³: 1 — 5.7; 2 — 12.3. Іонна сила розчинів 0.05 М.

$=f(\text{pH})$ є те, що вони складаються з двох лінійних відрізків, які відрізняються між собою знаком і величиною кутового коефіцієнта ($\Delta E/\Delta \text{pH}$). Наявність двох лінійних відрізків може свідчити про те, що контактний обмін у системах $\text{CdSb} - \text{Cu}^{2+}$ відбувається за участю різних іонних форм реагуючих речовин. При цьому зміна концентрації цих речовин також впливає на стан рівноваги $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Разом з тим той експериментально встановлений факт, що криві $E=f(\text{pH})$ для обох систем мають злам при $\text{pH} > 4$ (рис. 1), свідчить про суттєвий вплив на перебіг реакцій контактного виділення хімічного стану поверхні напівпровідника.

Перший лінійний відрізок на кривій $E=f(\text{pH})$ спостерігається в інтервалі $\text{pH} 1-4$ і характеризується незначним підвищенням електродного потенціалу зі зниженням кислотності розчину. Подальше підвищення pH викликає різке зменшення електродного потенціалу аж до його зміщення в область від'ємних значень. Обробка експериментальних результатів методом найменших квадратів призводить до наступних рівнянь (табл. 1).

З одержаних результатів (табл. 1) випливає, що підвищення концентрації іонів Cu^{2+} приводить до зростання (за абсолютною величиною) коефіцієнтів рівнянь залежностей $E=f(\text{pH})$. Ця обставина може бути доказом посилення ролі реакції контактного виділення міді в слабоки-

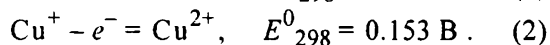
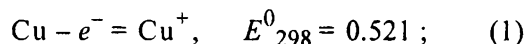
Т а б л и ц я 1

Рівняння лінійних відрізків залежностей $E=f(\text{pH})$ для системи $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

Залежність	C , моль/дм ³	pH	Рівняння залежності
1	5.7	1–4	$E = 0.119 + 0.0047 \text{ pH}$
		4–7	$E = 0.432 - 0.0710 \text{ pH}$
2	12.3	1–4	$E = 0.173 + 0.0072 \text{ pH}$
		4–7	$E = 0.454 - 0.0725 \text{ pH}$

слих розчинах із підвищенням концентрації іонів метала-цементатора. Підтвердженням сказаного вище є те, що екстрапольоване значення потенціалу CdSb-електрода до pH 0 дорівнює 0.432 В і близьке за величиною до стандартного потенціалу реакції відновлення іонів Cu^{2+} (0.345 В).

У сильноокислих розчинах (pH < 4) значення потенціалів CdSb-електрода, екстрапольованих до pH 0 (табл. 1), у 2.6—3.6 рази менші за величиною, порівняно зі слабоокислими розчинами. За результатами атомно-абсорбційного аналізу, маса міді, яка виділяється на поверхні кристалів CdSb, за цих умов, також у 2—3 рази менша. На нашу думку, це пов'язано з частковим розчиненням нанорозмірних шарів міді з поверхні електрода у сильноокислих середовищах. Відомо [17], що хімічно та електрохімічно осаджена мідь у кислих електролітах розчиняється поетапно:



На можливість перебігу зазначених процесів вказує і те, що екстрапольовані значення потенціалу CdSb-електрода до pH 0 (0.119 і 0.173 В, табл. 1) близькі до значення електродного потенціалу реакції (2). Крім того, низькі значення кутових коефіцієнтів перших лінійних відрізків (0.0047 і 0.0072 В/pH) свідчать про мінімальну участь, за цих умов, pH-визначальних іонів в електродних реакціях на межі поділу CdSb—електроліт.

Отже, отримані результати та їх співставлення з літературними даними дають підстави говорити про те, що при pH < 4.0 реакції поетапного розчинення контактної виділеної на поверхні напівпровідника міді впливають на формування електродного потенціалу напівпровідника в системі $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$.

Дослідження, проведені нами раніше [13], а також літературні дані [14] вказують на те, що в кислих розчинах, у залежності від pH середовища, кадмій існує у вигляді іонів Cd^{2+} та гідрокомплексу $\text{Cd}(\text{OH})^+$. При цьому гідрокомплекси експериментально фіксуються тільки в слабоокислих розчинах і їх молярна частка не перевищує 40 %.

Форми існування стибію у кислих розчинах більш різноманітні: Sb^{3+} , SbOH^{2+} , $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$. Катіони Sb^{3+} домінують ($\alpha > 45$) при pH < 0.9; гідроксокомплекси $\text{Sb}(\text{OH})^{2+}$ — pH 0.9–1.7 ($\alpha < 38$ –42 %); $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ — pH 1.7–2.2 ($\alpha < 35$ –40 %) і $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ — pH ≥ 2.2 ($\alpha > 40$ %). Діаграма Пурбе системи $\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$ [18] термодинамічно обґрунтовує також існування іонів SbO^+ в інтервалі pH –0.22—0.33.

Мідь у кислих розчинах знаходиться у вигляді Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ та $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, але сумарна частка гідроксокомплексів не перевищує 40 %.

Отже, з викладеного вище випливає, що потенційними учасниками процесу контактної виділення міді на поверхні кристалів CdSb може бути широке коло речовин, включаючи іони та гідроксокомплекси міді, кадмію і стибію.

У табл. 2 подані реакції, які потенційно можуть перебігати в процесі контактної виділення міді на CdSb, а також обчислені для цих реакцій значення ізобарно-ізотермічних потенціалів та рівняння залежностей рівноважних потенціалів від концентрації потенціалвизначальних іонів та pH.

Із табл. 2 випливає, що розглянуті реакції, за виключенням реакцій 6, 7 та 9 характеризуються від'ємними значеннями вільної енергії Гіббса і, відповідно, їх перебіг на межі поділу CdSb—електроліт є термодинамічно можливим.

Для вибору реакцій, практична реалізація яких є найбільш імовірною, ми скористалися показником збіжності [19], що виражає ступінь наближення коефіцієнтів рівняння $E = E_0 + S \text{ pH}$, визначених експериментально до теоретично розрахованих їх значень (табл. 1 і 2). Інформаційний зміст цього показника полягає в тому, що чим ближче його значення до 1, тим менша відмінність між експериментальними і розрахованими значеннями коефіцієнтів E_0 і S і тим більша імовірність перебігу реакцій.

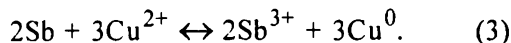
У результаті проведених розрахунків і співставлення отриманих даних було встановлено, що найвищі значення показників збіжності прита-

№	Рівняння реакції	ΔG , кДж/моль	Рівняння залежностей
1	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}^{3+} + 3e^-$	-200.1	$E=0.632$
2	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}^0$	-130.6	$E=0.451$
3	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + 3e^-$	-123.3	$E=0.367 - 0.019 \text{ pH}$
4	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	-73.2	$E=0.194 - 0.0394 \text{ pH}$
5	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-64.3	$E=0.163 - 0.059 \text{ pH}$
6	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^-$	37.2	$E=-0.187 - 0.0394 \text{ pH}$
7	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{тв.}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	188.8	$E=-0.711 - 0.059 \text{ pH}$
8	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + \text{HSbO}_2(\text{тв.}) + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-299.8	$E=0.976 - 0.059 \text{ pH}$
9	$\text{CdSb} + \text{Cu}^{2+} + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^0 + \text{Cd}^{2+} + 1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	12.6	$E=-0.102 - 0.059 \text{ pH}$

манні реакціям 2 і 8 (табл. 2), які, відповідно, дорівнюють 0.73 і 0.66 для концентрації іонів Cu^{2+} 5.7 ммоль/дм³ та 0.78 і 0.62 — для концентрації 12.3 ммоль/дм³. Це дає підстави стверджувати, що контактне виділення міді на поверхні кристалів CdSb у кислих розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в інтервалі концентрацій 5.7—12.3 ммоль/дм³ відбувається, в основному, згідно з реакцією 2 (табл. 2).

Результати скануючої електронної мікроскопії (SEM) аналізу поверхні CdSb зразка, який контактував з розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} 1.9$) протягом 15 хв, представлені на рис. 2. Проведений аналіз якісно і кількісно засвідчує наявність міді на поверхні напівпровідника.

Згідно з результатами SEM (табл. 3), елементний хімічний склад поверхні CdSb після його контакту із водним розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ змінюється. При цьому, як видно з табл. 3, знижується вміст кадмію, стибію та з'являється мідь. Зниження вмісту кадмію закономірне, оскільки, згідно з [20], тільки поверхневі атоми кадмію є учасниками контактного обміну в системі $\text{CdSb} - \text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$. Однак отримані результати вказують на участь у цьому процесі й поверхневих атомів стибію. Співставлення стандартних електродних потенціалів міді (0.345 В) і стибію (0.243 В) свідчить про термодинамічну можливість окиснення стибію іонами Cu^{2+} за стандартних умов:



Однак, враховуючи те, що в кислих водних

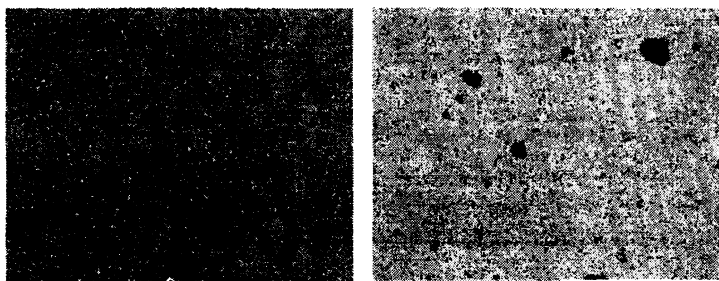
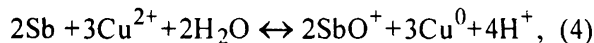


Рис. 2. Фотографії контактного виділення міді на поверхні кристалів CdSb.

розчинах стибій знаходиться переважно у вигляді SbO^+ [12], більш імовірною буде реакція:



на користь якої свідчать і розраховані значення вільних енергій Гіббса (реакцій (3) і (4)), які дорівнюють -60.8 та -75.7 кДж/моль відповідно.

Із даних табл. 2 також випливає, що кількість кадмію, видалена з поверхні кристалу CdSb,

Т а б л и ц я 3

Результати скануючої електронної мікроскопії поверхні CdSb до і після контакту з розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Елемент	Серія	До контакту		Після контакту	
		% ваг.	% ат.	% ваг.	% ат.
Sb	L	52.55	50.34	50.45	45.91
Cd	L	47.23	49.00	42.62	42.01
Cu	K	—	—	6.93	12.08
K	K	0.22	0.66	—	—

майже у 3.5 рази більша, ніж кількість міді, яка виділилася на його поверхні. Цей експериментально встановлений факт є доказом висловленому вище припущенню про стадійний механізм розчинення контактного виділення міді.

Результати SEM-аналізу дозволили також оцінити розміри кристалітів міді та їх поверхневу концентрацію. Проведені обчислення показали, що розміри кристалітів знаходяться в межах від 0.5 до 1.7 мкм, а середньостатистична їх концентрація на поверхні CdSb, за умов експерименту ($C=0.01$ М; pH 1.9; $\tau=15$ хв), дорівнює $7.5 \cdot 10^9$ см⁻². Розрахована у роботі [21] поверхнева концентрація формульних одиниць грані (001) CdSb дорівнює $1.7 \cdot 10^{14}$ см⁻². Співставлення цих концентрацій показує, що тільки 0.0044 % поверхневих атомів кадмію взяло участь у реакції контактного обміну.

Візуально контактено виділена фаза міді фіксується на поверхні CdSb через 1.5—2.0 год контакту кристалів із розчином $Cu(NO_3)_2$.

ВИСНОВКИ. Отже, отримані результати засвідчили, що фізико-хімічними факторами, які визначають перебіг іонообмінних процесів у системі $CdSb-Cu^{2+}-H_2O$ є pH середовища, концентрація і хімічна форма металу-цементатора та кристалохімічний стан поверхні напівпровідника. Показано, що комплексне поєднання потенціометрії, термодинамічного аналізу і скануючої електронної спектроскопії дозволяє встановити умови контактного виділення міді на поверхні CdSb та прогнозувати механізм цього процесу.

РЕЗЮМЕ. Методами потенціометрії, термодинамічного аналізу і скануючої електронної мікроскопії досліджено вплив pH на контактне виділення міді на поверхні монокристалів CdSb. Показано, що можливість іонного обміну в системі $CdSb-Cu^{2+}-H_2O$ визначається кристаллохімічним станом поверхні напівпровідника і хімічною формою існування іонів Cu^{2+} в розчині, при цьому контактне виділення міді на поверхні електрода відбувається згідно з рівнянням: $CdSb + xCu^{2+} \leftrightarrow Cd_{1-x}Sb + xCd^{2+}$.

SUMMARY. The influence of pH on contact allocation of copper on the surface of CdSb single crystals has been investigated by the methods of potentiometry,

thermodynamic analysis and scanning electron microscopy. It is shown possibility of ion exchange in system $CdSb-Cu^{2+}-H_2O$ are determined by the crystal chemistry of the semiconductor surface and chemical form of Cu^{2+} ions in solution, the most probable reaction is: $CdSb + xCu^{2+} \leftrightarrow Cd_{1-x}Sb + xCd^{2+}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Стриха В.И.* Контактные явления в полупроводниках. -Киев: Виш. шк., 1982.
2. *Мокроусов Г.М.* Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. -Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1990.
3. *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников. -Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002.
4. *Мамедов Р.В.* Контакты металл—полупроводник с электрическим полем пятен. -Баку: Изд-во Бакин. гос. ун-та, 2003.
5. *Коноров П.П., Яфясов А.М.* Физика поверхности полупроводниковых электродов. -СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2003.
6. *Мямли В.А.* Электрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1965.
7. *Калужина С.А.* Электрохимия и коррозия полупроводников. -Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1995.
8. *Стафеев В.И.* // Физика и техника полупроводников. -2009. -**43**, вып. 5. -С. 636—639.
9. *Лазарев В.Б.* Полупроводниковые соединения группы A^IVB^V . -М.: Наука, 1978.
10. *Голубчик Е.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1978. -№ 11. -С. 1486—1492.
11. *Голубчик Е.М.* // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 3. -С. 83—92.
12. *Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Грицюк Б.Н. и др.* // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 11. -С. 1—7.
13. *Сема О.В., Волощук А.Г.* // Наук. вісн. Чернівецьк. націон. ун-ту. -Вип. 307. Хімія. -2006. -С. 93—97.
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
15. *А.с. 820250 СССР, МКИЗС 23 С3/02.* -Заяв. 10.12.79; опубл. 1980.
16. *Мазуркевич Я.С., Волощук А.Г., Билоголовка В.Т.* -Деп. В УкрНИИТИ 12.12.84, № 2093 Ук-84 Деп.
17. *Хоботова Е.Б.* Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Харків, 2003.
18. *Дійчук В.В., Волощук А.Г., Нечипорук В.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 3. -С. 176—180.
19. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
20. *Сема О.В., Волощук А.Г.* // Наук. вісн. Чернівецьк. націон. ун-ту. -Вип. 422. Хімія. -2008. -С. 80—83.
21. *Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С.* // Там же. -Вип. 16. Хімія. -1997. -С. 108—118.

УДК 547.03+547.562.4

К.А.Полішук, В.В.Іщенко, В.І.Бойко, В.П.Хиля, В.І.Кальченко

ТЕМПЛАТНИЙ ЕФЕКТ КАТІОНА МЕТАЛУ

ПРИ АЛКІЛУВАННІ *трет*-БУТИЛТЕТРАГІДРОКСИКАЛІКС[4]АРЕНУ В ДМСО*

Досліджено вплив темплатного ефекту катіона металу (Na, K, Cs) на стереохімічний результат реакції алкілування за Вільямсоном *трет*-бутилтетрагідроксикалікс[4]арену в ДМСО. Запропоновано препаративні методи синтезу тетрапропоксикалікс[4]аренів у конформаціях конус, частковий конус та 1,3-альтернат.

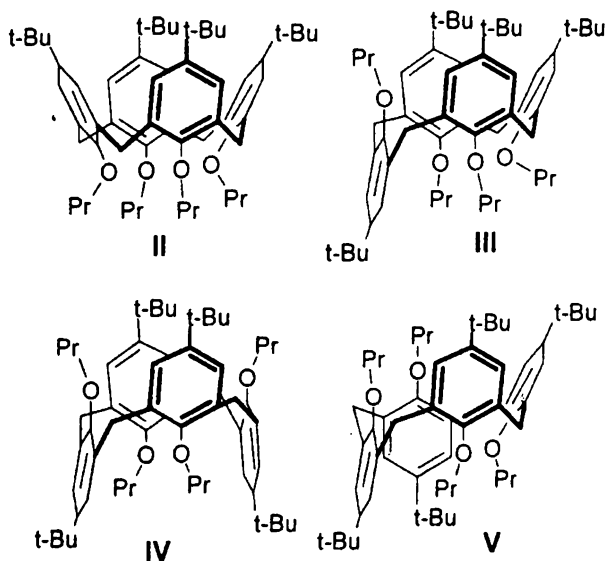
ВСТУП. Каліксарени — клас чашоподібних макроциклічних сполук, які легко отримуються прецизійною циклоконденсацією пара-заміщених фенолів з формальдегідом [1]. Завдяки здатності селективно розпізнавати, зв'язувати в комплекси типу господар—гість та розділяти близькі за властивостями катіони, аніони та нейтральні органічні молекули вони широко застосовуються як будівельні блоки для синтезу молекул господарів з різноманітними супрамолекулярними властивостями [2]. Каліксарени використовуються при створенні хемосенсорів, екстрагентів для переробки радіоактивних відходів, біологічно-активних сполук тощо [3].

Для дизайну ефективних та селективних каліксаренових рецепторів проводять хімічну модифікацію широкого та (або) вузького вінців макроциклу різноманітними функціональними групами, які визначають розмір та тривимірну архітектуру його молекулярної чаші [4]. Важливе місце серед цих модифікацій займають реакції алкілування гідроксильних груп нижнього вінця [5, 6], які дозволяють фіксувати макроциклічний кістяк каліксарену в конформаціях конус, частковий конус, 1,2-альтернат та 1,3-альтернат [7].

Сtereохімічний результат реакцій алкілування гідроксикалікс[4]аренів по Вільямсону визначається полярністю розчинника та природою катіона металу основи (темплатний ефект). Збільшення радіусу катіона сприяє альтернації (анти-орієнтації) фенільних кілець макроциклічного кістяка молекули.

Як було показано раніше, при алкілуванні *трет*-бутилтетрагідроксикалікс[4]арену (I) пропілбромідом у суміші ДМФА—ТГФ у присутності NaN утворюються два ізомери тетрапропоксикаліксарену — конус (II) та частковий конус (III) у співвідношенні 1:1 [8]. Алкілування в чистому ДМФА підвищує селективність реакції і тетрапропоксикаліксарен у конформації конус (II) був отриманий з виходом 80 % [9].

Подібне алкілування в розчині бензену в присутності *трет*-бутилату калію приводить до утворення суміші конформерів частковий конус (III) та 1,3-альтернат (IV) у співвідношенні 1:1 [9].

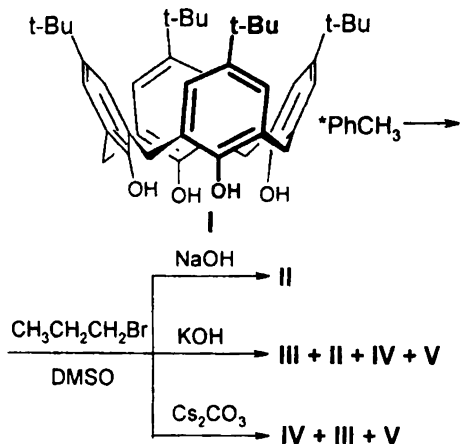


* Роботу підтримано Державним фондом фундаментальних досліджень України (грант Ф 33/147-2012).

При алкілюванні в системі ДМФА— Cs_2CO_3 утворюється суміш конформерів частковий конус (III), 1,2-альтернат (V) та 1,3-альтернат (IV) зі співвідношенням 3:2:5 [8].

У даній роботі досліджена взаємодія *трет*-бутилтетрагідроксиалікс[4]арену I з пропілбромідом у ДМСО і вивчено темплатний ефект катіона металу основи (NaOH , KOH , Cs_2CO_3) на стереохімічний результат реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакцію пропілювання I проводили з використанням дрібнодисперсної суспензії основи в ДМСО. Для отримання такої суспензії NaOH , KOH , чи Cs_2CO_3 розчиняли в воді і додавали ДМСО та бензен. Воду відганяли як азеотропну суміш з бензеном із застосуванням насадки Діна—Старка, залишки бензену видаляли у вакуумі.



Швидкість реакції алкілювання I та стереохімічний результат реакції суттєво залежить від природи основи (таблиця). При використанні гідроксиду натрію реакція проходить повільно, за 5 діб при 40 °C конверсія складає близько 60 %. При цьому утворюється виключно тетрапропоксиаліксарен II у конформації конус, який легко відділяється від вихідного тетрагідроксиаліксарену I екстракцією діетиловим етером. Слід зазначити, що підвищення температури реакції приводить до дегідробромовування бромистого пропілу з утворенням пропену.

Алкілювання тетрагідроксиалікс[4]арену I у присутності KOH проходить достатньо швидко при кімнатній температурі та приводить до

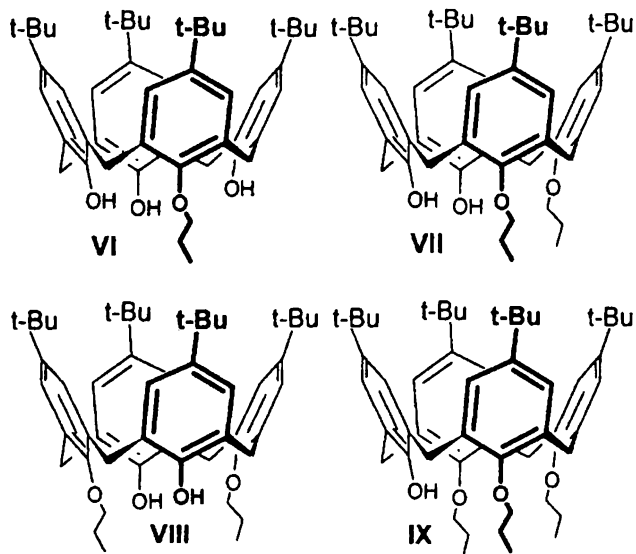
Співвідношення конформерів тетрапропоксиаліксарену (%) в реакційних сумішах (за аналізом ^1H ЯМР спектрів)

Основа	τ , год	t , °C	Конус	Частковий конус	1,2-альтернат	1,3-альтернат
NaOH^*	120	40	100	—	—	—
KOH	12	20	10	75	7	8
Cs_2CO_3	40	70	—	25	12	63

* У реакційній суміші також знаходиться тетрагідроксиаліксарен I, який не вступив у реакцію.

переважного утворення тетрапропоксиаліксарену III в конформації частковий конус, який був виділений кристалізацією з суміші ацетонітрил—хлороформ. У незначних кількостях утворюються також конформери конус, 1,3-альтернат та 1,2-альтернат. Раніше тетраалкоксиаліксарени в конформації частковий конус отримувались лише як суміші з іншими конформерами і виділялись хроматографічно [8].

Такий самий склад конформерів тетрапропоксиаліксарену спостерігається при алкілюванні в аналогічних умовах монопропокситригідроксиалікс[4]арену VI (конформація конус). Разом з тим швидкість реакцій та їх стереохімічний результат є суттєво іншими при пропілюванні конусоподібних 25,26- та 25,27-дипропоксидигідрокси-*трет*-бутилалікс[4]аренів VII та VIII відповідно, а також трипропоксимоногідрокси-*трет*-бутилалікс[4]арену IX в ДМСО при 20 °C.

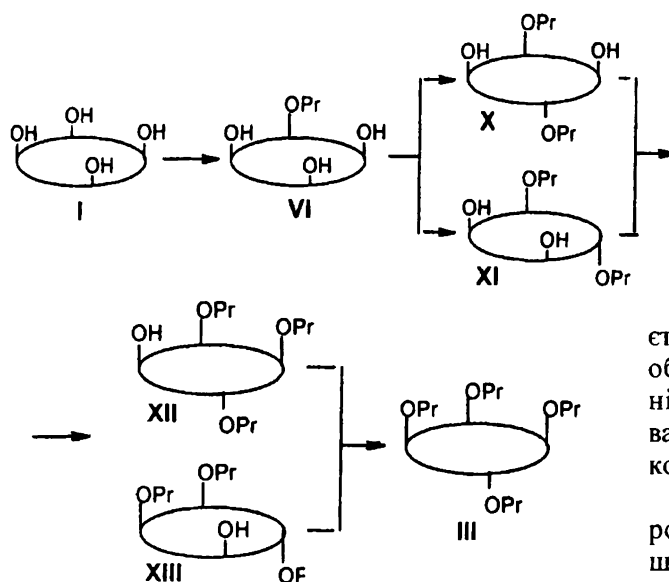


Алкилування 25,26-дипропоксикалікс[4]арену VII проходить неселективно. Співвідношення конформерів частковий конус: 1,3-альтернат: 1,2-альтернат: конус складає 4:3:3:1.

Реакція 25,27-дипропоксикаліксарену VIII є дуже повільною. Після 16 год у реакційній суміші продукти подальшого алкилування утворюються лише в незначній кількості — менше 5 %.

Основним продуктом алкилування трипропоксикалікс[4]арену IX (16 год), є тетрапропоксикалікс[4]арен II у конформації конус. У незначній кількості також утворюється сполука III (частковий конус). При цьому значна кількість вихідного трипропоксикалікс[4]арену IX не вступає в реакцію і співвідношення сполук III:II:IX у реакційній суміші становить 1:5:5.

Аналізуючи отримані результати, можна запропонувати наступний перебіг реакції вичерпного алкилування каліксарену I в присутності KOH:



На першій стадії реакції утворюється монопрококсикаліксарен VI, стабілізований у конформації конус системою внутрішньомолекулярних водневих зв'язків гідроксильних груп нижнього вінця макроциклу. Подальше алкилування проксимальної або дистальної OH-групи VI супроводжується інверсією фенольного кільця та утворенням проміжних 1,2- або 1,3-дипропоксикаліксаренів X, XI з конформацією частковий конус. Ця конформація зберігається також у триалкильованих інтермедіатах XII, XIII та кінцевому тетрапропоксикаліксарені III.

Основним продуктом алкилування I у присутності карбонату цезію є тетрапропоксикаліксарен IV у конформації 1,3-альтернат, який був виділений кристалізацією з *n*-бутанолу з виходом 46 %. Як побічні продукти утворюються конформери частковий конус III та 1,2-альтернат V. Співвідношення IV:III:V складає 5:2:1.

Темплатний вплив катіона металу на конформацію продуктів тетраалкилування можна пояснити наступним чином. Маленький за розміром “жорсткий” катіон Na організує молекулу II в конформацію конус за рахунок комплексоутворення з чотирма “жорсткими” атомами кисню нижнього вінця макроциклу по типу краунетеру. У випадку великого за розміром “м'якого” катіона Cs мають місце його катіон-π взаємодії з двома паралельно орієнтованими дистальними бензеновими кільцями, що є рушійною силою утворення конформації 1,3-альтернат IV. Середній за розміром катіон K направляє реакцію в бік утворення конформації частковий конус.

Таким чином, використання ДМСО дозволяє проводити вичерпне алкилування тетрагідроксикаліксарену I з використанням дешевих основ NaOH, KOH чи Cs₂CO₃, що є альтернативою анаеробним пожежо-небезпечним системам NaNH/ДМФА чи *t*-BuOK/ДМФА. В ДМСО яскраво проявляється темплатний ефект катіонів металів, який обумовлює достатньо високу стереоселективність реакції, і дозволяє препаративно отримувати тетрапропоксикаліксарени в конформаціях конус, частковий конус та 1,3-альтернат.

Сpektри ¹H ЯМР були записані на спектрометрі Varian VXR-300 (299,943 МГц), внутрішній стандарт — ГМДС. Контроль за ходом реакції здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufon UV-254 (елюент-гексан: етилацетат = 3:1).

5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]арен (конформація конус) (II). До розчину NaOH (0.9 г, 22.5 ммоль) у воді (1 мл) додавали 13 мл ДМСО і 20 мл бензену. Воду відганяли з насадкою Діна-Старка. Бензен відганяли у вакуумі (10 мм рт.ст.), підвищуючи температуру від 20 до 100 °С, додавали тетрагідроксикалікс[4]арен I (0.25 г, 0.34 ммоль) і перемішували при 80 °С 30 хв. Після охолодження до кімнатної температури дода-

вали бромистий пропіл (0.12 мл, 1.36 ммоль) і перемішували при 20 °С 48 год, після чого знову додавали бромистий пропіл (0.12 мл, 1.36 ммоль) і перемішували при 40 °С протягом 72 год. Реакційну суміш виливали у 5 %-у соляну кислоту, осад відфільтровували, промивали водою, кип'ятили у 8 мл метанолу. Осад відфільтровували, сушили на повітрі, після чого кип'ятили при перемішуванні в 12 мл діетилового етеру. Каліксарен I, який не прореагував, відфільтровували. Після відгонки етеру з маточнику отримували спектрально чистий тетрапропоксикаліксарен II. Вихід – 53 %. Т.пл. 248 °С (літ. 246–247 °С [8]). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 1.00 (12Н, т, $J = 7.1$ Гц, CH_3), 1.08 (36Н, с, $t\text{-Bu}$), 2.03 (8Н, м, CH_2) 3.11 (4Н, д, $J = 12.7$ Гц, $e\text{-Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 3.82 (8Н, т, OCH_2), 4.43 (4Н, д, $J = 12.7$ Гц, $a\text{-Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 6.78 (8Н, с, ArH).

5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]арен (конформація частковий конус), (III). До розчину КОН (2.35 г, 42.0 ммоль) у воді (2.5 мл) додавали 25 мл ДМСО і 40 мл бензену. Воду відганяли з насадкою Діна–Старка. Бензен відганяли у вакуумі, підвищуючи температуру від 20 до 100 °С. Додавали тетрагідроксикалікс[4]арен I (0.5 г, 0.67 ммоль), перемішували при 80 °С 30 хв. До охолодженої суспензії додавали бромистий пропіл (0.24 мл, 2.72 ммоль) і перемішували при 20 °С на протязі 4 год, після чого знову додавали бромистий пропіл (0.24 мл, 2.72 ммоль) і перемішували при 20 °С 8 год. Реакційну суміш виливали у 5 %-у соляну кислоту і додавали 20 мл дихлорметану. Водний шар промивали 2×10 мл дихлорметаном, об'єднаний органічний шар промивали водою та насиченим розчином NaCl , сушили над Na_2SO_4 . Розчинник упарювали у вакуумі, залишок кип'ятили з 15 мл метанолу. Після охолодження осад відфільтровували і перекристалізовували із суміші ацетонітрил–хлороформ (15 мл та 8 мл відповідно). Вихід каліксарену III — 55 %. Т.пл. 284 °С (літ. 283–284 °С [8]). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 0.69, 0.78, 0.99 (3Н+3Н+6Н, 3т, $J = 7.5$ Гц, CH_3), 1.03, 1.33, 1.39 (18Н+9Н+9Н, 3с, $t\text{-Bu}$), 1.57, 1.67, 1.84 (2Н+2Н+4Н, 3м, CH_2), 3.02 (2Н, д, $J = 12.6$ Гц, $e\text{-Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 3.37, 3.46, 3.73 (2Н+4Н+2Н, 3т, OCH_2), 3.65, 3.73 (2Н+2Н, 2д, $J = 13.8$ Гц), 4.08 (2Н, д, $J = 12.6$ Гц, $a\text{-Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 6.59, 6.84 (2Н+2Н, 2д, $J = 2.5$ Гц, ArH), 7.08, 7.19 (2Н кожний, 2с, ArH).

5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]арен (конформація 1,3-альтернат) (IV). До розчину Cs_2CO_3 (7.04 г, 21.6 ммоль) у воді (3 мл) додавали 25 мл ДМСО і 40 мл бензену. Воду відганяли з насадкою Діна–Старка. Бензен відганяли у вакуумі, підвищуючи температуру від 20 до 100 °С. Додавали тетрагідроксикалікс[4]арен I (0.5 г, 0.67 ммоль), перемішували при 80 °С 30 хв. До охолодженої суспензії додавали бромистий пропіл (0.24 мл, 2.72 ммоль) і перемішували при 20 °С 8 год, після чого знову додавали бромистий пропіл (0.24 мл, 2.72 ммоль) і перемішували при 70 °С протягом 40 год. Реакційну суміш виливали у 5 %-у соляну кислоту (100 мл), додавали 30 мл дихлорметану. Водний шар промивали 2×10 мл дихлорметаном, об'єднаний органічний шар промивали 2 рази водою та насиченим розчином NaCl , сушили над Na_2SO_4 . Розчинник упарювали, залишок перекристалізовували з n -бутанолу. Вихід каліксарену IV 46 %. Т.пл. 342 °С (літ. 339–341 °С [8]). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 0.61 (12Н, т, CH_3), 0.98 (8Н, м, CH_2), 1.27 (36Н, с, $t\text{-Bu}$), 3.30 (8Н, т, OCH_2), 3.81 (8Н, с, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 6.96 (8Н, с, ArH).

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние темплатного эффекта катиона металла (Na, K, Cs) на стереохимический результат реакции алкилирования по Вильямсону *трет*-бутилтетрагидроксикаликс[4]арена в ДМСО. Предложены препаративные методы синтеза *трет*-бутилтетрапропоксикаликс[4]аренов в конформациях конус, частичный конус и 1,3-альтернат.

SUMMARY. The template effect of the metal cation (Na, K, Cs) on the stereochemical outcome of the reaction of Williamson ether synthesis was investigated concerning *tert*-butyltetrahydroxycalix[4]arene in DMSO. The preparative methods for the synthesis of *tert*-butyltetrapropoxycalix[4]arenes in the conformations of cone, partial cone and 1,3-alternate were proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gutsche C.D., Iqbal M. // Org. Synth. -1990. -68. -P. 234–237.
2. Bohmer V. // Angew. Chem. Ind. Ed. Engl. - 1995. -34, № 7. -P. 713-745.
3. van Dients E., Iwema Bakker W.I., Engbersen J.F.J.

- et al.* // Pure Appl. Chem. -1993. -**65**, № 3. -P. 387—392.
4. *Thondorf I., Shivanyuk A., Bohmer V.* // Calixarenes 2001 / Eds. M.-Z.Asfari, V.Bohmer, J.Harrowfield, J.Vicens/ -Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. -P. 26—53.
5. *Casnati A.* // Gazz. Chim. Ital. -1997. -**127**, № 11. -P. 637—650.
6. *Gutsche C.D.* Calixarenes: An introduction. -Cambridge: Royal Soc. Chemistry, 2008.
7. *Gutsche C.D., Dhawan B., Levine J.A. et al.* // Tetrahedron. -1983. -**39**, № 3. -P. 409—426.
8. *Iwamoto K., Araki K., Shinka, S.* // J. Org. Chem. -1991. -**56**, № 16. -P. 4955—4962.
9. *Kelderman E., Derhaeg L., Heesink G.J.T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1992. -**31**, № 9. -P. 1075—1077.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 22.11.2012

М.І.Романенко, Т.М.Рак, О.Ю. Черчесова

СИНТЕЗ, РЕАКЦІЇ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ІМІДАЗО[1,2-*f*]-, ОКСАЗОЛО[2,3-*f*]КСАНТИНІВ

Розроблено методи синтезу неописаних раніше 2,8-дизамішених 1,7-диметилімідазо[1,2-*f*]ксантину та 6-замішених похідних 2,8-диметиліоксазоло[2,3-*f*]ксантину.

ВСТУП. Синтетичні дослідження з пошуку біологічно активних сполук в ряді похідних ксантину за останні роки значно активізувалися, що пов'язано, насамперед, з їх унікальними біологічними властивостями [1—5]. Слід також зазначити, що особливості будови молекули ксантину дають можливість проводити різноманітні реакції нуклеофільного та електрофільного заміщення, а це, в свою чергу, веде до практично необмеженої кількості нових біологічно активних сполук похідних ксантину — потенційних лікарських засобів.

Мета даної роботи — розробка методів синтезу неописаних раніше похідних імідазо[1,2-*f*] та оксазоло[2,3-*f*]ксантину — потенційних біоактивних сполук, що є продовженням наших досліджень по вивченню хімічних та біологічних властивостей гетероанельованих похідних ксантину [6—10].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакцією 7-ацетилметил-8-бромо-3-метилксантину (1) [11] з первинними амінами у воді були синтезовані 1,7-диметил-8-*R*-імідазо[1,2-*f*]ксантини (2–5) (схема 1).

Аналіз ПМР-спектрів імідазоксантинів 2–5 (табл. 1) показує відсутність піків резонансного поглинання метиленових протонів в області 5.2 м.ч., характерних для спектру вихідного кетону 1 та появу синглетів інтенсивністю в 1 протонну одиницю в області 7.32—7.24 м.ч., обумовлених резонансом ароматичних протонів у положенні 6 анельованого імідазольного циклу. Протони метильної групи у положенні 7 реєструються у досить вузькому інтервалі у вигляді інтенсивних синглетів при 2.32—2.30 м.ч. Наявність метиленових груп замісників у положенні 8 зовнішнього імідазольного кільця підтверджують сигнали відповідної форми та інтенсивності в межах 4.06—3.99 м.ч. У ПМР-спектрах

імідазо[1,2-*f*]ксантинів 2–5 реєструються малоінтенсивні сингleti в межах 10.86—10.71 м.ч., обумовлені резонансом амідних протонів урацілової частини молекули. Місцеположення всіх інших сигналів протонів, їх форма та інтенсивність повністю підтверджують будову синтезованих сполук.

У мас-спектрах імідазоксантинів 2, 4 фіксуються піки молекулярних іонів з *m/z* 275 та 291, які є максимальними (99.9 %) і відповідають розрахованим молекулярним масам.

З метою модифікації урацілового фрагменту молекули імідазо[1,2-*f*]ксантину нами була вивчена реакція імідазоксантинів 2–5, які містять вільну NH-групу в положенні 3 з алкілюючими реагентами (метилхлорацетат та *n*-метилбензилхлорид). Планувалося, що введення естерного угруповання по атому нітрогену в положення 3 молекули дасть змогу в подальшому отримати значний ряд функціональних похідних імідазо[1,2-*f*]ксантиніл-3-оцтової кислоти (солі, амід, гідразиди, іліденгідразиди тощо). Нами встановлено, що нагрівання імідазоксантинів з метилхлорацетатом або *n*-метилбензилхлоридом у ДМФА в присутності K_2CO_3 веде до утворення відповідних метилових естерів імідазо[1,2-*f*]ксантиніл-3-оцтових кислот 6–8 та 8-β-гідроксietил-1,7-диметил-3-*n*-метилбензилімідазо[1,2-*f*]ксантину (9) (схема 1). Як показано на схемі, нагрівання естерів 6–8 із надлишком гідразингідрату в середовищі водного ізопропілового спирту або водного діоксану реалізується синтезом відповідних гідразидів імідазо[1,2-*f*]ксантиніл-3-оцтової кислоти 10–12, вихідних сполук для отримання іліденгідразидів та гетерилметилпохідних.

У ПМР-спектрах естерів 6–8 (табл. 1) відсутні сигнали протонів амідної групи в положенні 3 при 11.0 м.ч. та з'являються додаткові сингleti при 4.61—4.59 (2H, N_3CH_2) та 3.65—3.63 м.ч. (3H, OCH_3), які однозначно свідчать про

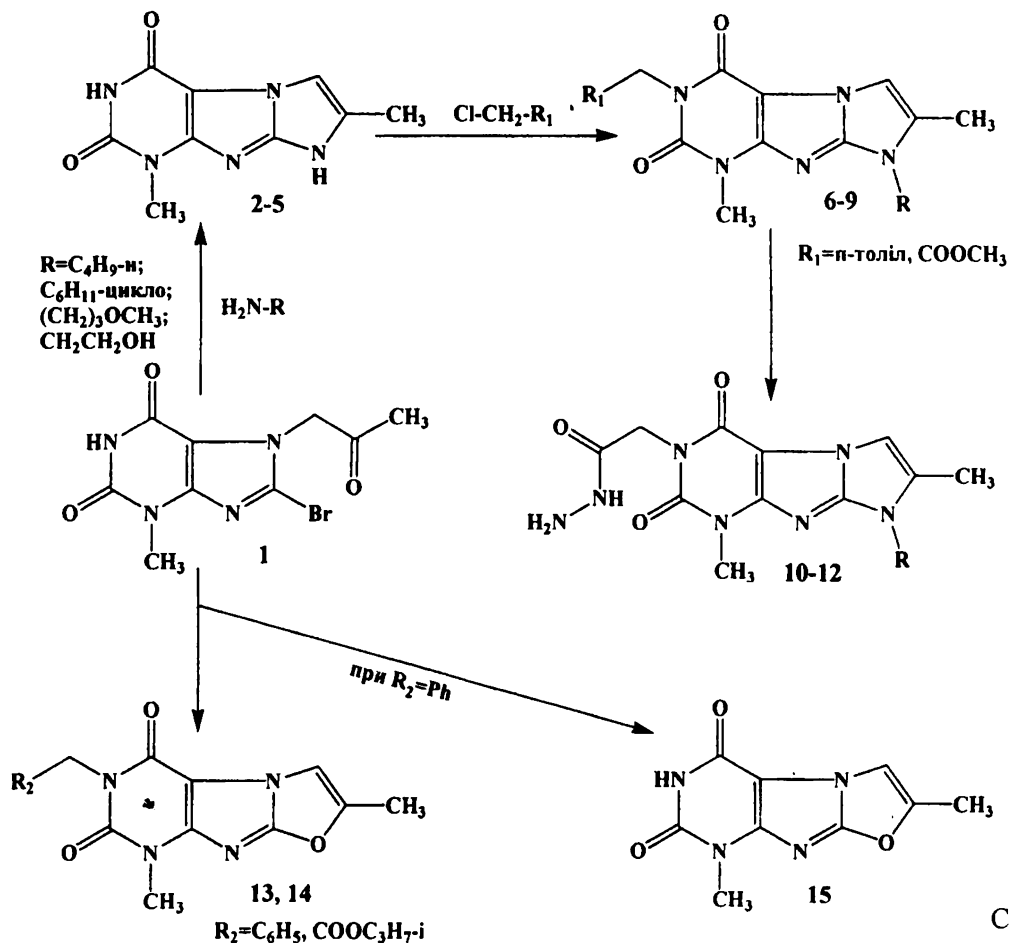


Схема 1.

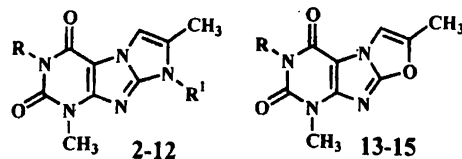
наявність метоксикарбонілметильного залишку в положенні 3 молекули. У ПМР-спектрі 3-*n*-метилбензильного похідного 9 наявність замісника в урациловій частині молекули доводять два інтенсивних дублети при 7.20 (2H) та 7.09 м.ч. (2H), які узгоджуються з резонансом ароматичних протонів *n*-заміщеного бензольного ядра. Інтенсивні синглети при 5.04 (2H, N_3CH_2) і 2.26 м.ч. (3H, CH_3Ar) повністю відповідають запропонованій структурі. В ПМР-спектрах гідразидів 10–12 зникають інтенсивні синглети протонів метоксигруп та з'являються два додаткові синглети. В слабопольній області при 9.13 м.ч. (1H) реєструються сигнали протонів NH-групи гідразиду, а при 4.18 м.ч. (2H) резонують протони NH_2 -групи гідразидного залишку. Всі інші сигнали протонів 3-заміщених похідних імідазо[1,2-*f*]ксантину 6–12 знаходяться у відповідному полі, відповідної інтенсивності та форми.

Надалі нами планувалося провести алкі-

лування бромкетону 1 бензилхлоридом та *i*-пропілхлорацетатом з подальшою циклізацією 1,7-дизаміщених 8-бромо-3-метилксантину в похідні імідазо[1,2-*f*]ксантину (схема 1). Як показано на схемі, кип'ятіння бромкетону 1 з бензилхлоридом або *i*-пропілхлорацетатом у ДМФА в присутності Na_2CO_3 або K_2CO_3 несподівано веде до утворення неописаних раніше 6-заміщених 2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину (13, 14), тобто відбувається не тільки алкілування по урациловій частині молекули, але й внутрішньомолекулярна циклізація в похідні 1,3-оксазолу. Слід зазначити, що реакція з бензилхлоридом реалізується утворенням двох продуктів, а саме: 6-бензил-2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину (14) та незаміщеного 2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину (15). На наш погляд, це обумовлено sp^2 -гібридизованим атомом нітрогену у положенні 7 та електроноакцепторною карбонільною

Таблиця 1

Величини хімічного зсуву протонів у ПМР-спектрах похідних імідазо[1,2-*f*]ксантину (2–12) та оксазо-ло[2,3-*f*]ксантину (13–15)



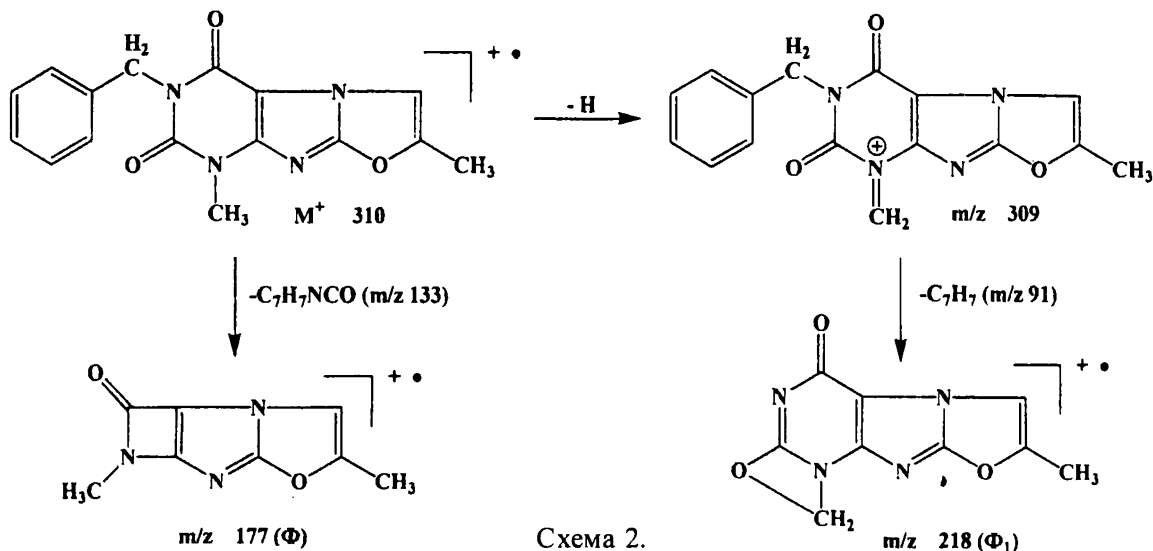
Спо-лука	R	R ₁	δ-шкала, м.ч.						
			N ³ H (с, 1H)	C ₆ H (с, 1H)	N ₃₍₈₎ CH ₂ (2H)	OCH ₃ (с, 3H)	NCH ₃ (с, 3H)	C ₇ CH ₃ (с, 3H)	Інші
2	H	C ₄ H ₇ -н	10.86	7.32	3.99 (т)	—	3.35	2.30	1.72 (м, 2H); 1.29 (м, 2H); 0.91 (т, 3H)
4	H	(CH ₂) ₃ OCH ₃	10.71	7.25	4.06 (т)	—	3.26	2.31	3.38 (с, 3H); 3.33 (т, 2H); 2.03 (м, 2H)
5	H	CH ₂ CH ₂ OH	10.75	7.24	4.06 (т)	—	3.38	2.30	5.0 (т, 1H); 3.73 (кв, 2H)
6	CH ₂ COOCH ₃	C ₄ H ₉ -н	—	7.37	4.61 (с); 4.00 (т)	3.63	3.42	2.31	1.75 (м, 2H); 1.28 (м, 2H); 0.89 (т, 3H)
7	CH ₂ COOCH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₃	—	7.36	4.59 (с); 4.04 (м, 1H)	3.65	3.44	2.32	2.20 (м, 2H); 1.95–1.6 (м, 5H); 1.6–1.1 (м, 3H)
8	CH ₂ COOCH ₃	C ₆ H ₁₁ -цикло	—	7.33	4.59 (с); 4.05 (м)	3.64; 3.23	3.43	2.29	3.31 (т, 2H); 1.98 (м, 2H)
9	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -н	CH ₂ CH ₂ OH	—	7.30	5.04 (с); 4.07 (т)	—	3.44	2.34; 2.26	7.20 (д, 2H); 7.09 (д, 2H); 4.91 (т, 1H); 3.76 (кв, 2H)
10	CH ₂ C(O)- NHNH ₂	C ₄ H ₉ -н	—	7.32	4.42 (с); 4.02 (т)	—	3.41	2.30	9.13 (с, 1H); 4.18 (с, 2H); 1.77 (м, 2H); 1.29 (м, 2H); 0.90 (т, 3H)
11	CH ₂ C(O)- NHNH ₂	C ₆ H ₁₁ -цикло	—	7.29	4.41 (с); 4.05 (м, 1H)	—	3.42	2.32	9.13 (с, 1H); 4.18 (с, 2H); 2.19 (м, 2H); 1.95–1.6 (м, 5H); 1.55–1.1 (м, 3H)
12	CH ₂ C(O)- NHNH ₂	(CH ₂) ₃ OCH ₃	—	7.32	4.42 (с); 4.07 (т)	3.21	3.41	2.29	9.13 (с, 1H); 4.18 (с, 2H); 3.32 (м, 2H); 2.0 (м, 2H)
13	C ₆ H ₅ CH ₂	—	—	7.91	5.05 (с)	—	3.41	2.40	7.50 (м, 5H)
14	CH ₂ COO- C ₃ H ₇ -i	—	—	7.94	4.58 (с)	—	3.45	2.44	4.94 (м, 1H) –OCH; 1.46 (д, 6H)
15	H	—	—	7.95	—	—	3.33	2.39	11.19 (с, 1H)

групою, що сприяє кето-енольній таутомерії. У присутності K₂CO₃ формується енолят-аніон, який і виступає в ролі нуклеофілу, реакції також сприяє той факт, що в результаті циклізації утворюється енергетично стабільна гетероароматична система. Дані ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії однозначно підтверджують будову оксазоло[2,3-*f*]ксантинів 13–15 (табл. 1).

Так, у ПМР-спектрі 6-бензил-2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину 13 реєструються сигнали протонів бензильного замісника у вигляді

мультиплету при 7.5 м.ч. (5H, C₆H₅) та синглету при 5.05 м.ч. (2H, N₆CH₂), у спектрі відсутній синглет при 11.18 м.ч., характерний для спектру вихідного бромокетону. Наявність ароматичного оксазольного кільця підтверджують синглети при 7.91 (1H, C₃H) та 2.4 м.ч. (3H, C₂CH₃). Протони N-метильної групи резонують у вигляді інтенсивного синглету при 3.41 м.ч. Спектри інших оксазоло[2,3-*f*]ксантинів повністю відповідають їх будові (табл. 1).

У мас-спектрі оксазолоксантину 13 реєст-



рується пік молекулярного іона з m/z 310, який відповідає розрахованій молекулярній масі та свідчить про парну кількість атомів нітрогену. В спектрі також реєструється інтенсивний пік $[M-H]^+$ з m/z 309. Розпад молекулярного іона під дією іонізуючого пучка електронів представлений на схемі 2. Як показано на схемі, розпад M^+ , в першу чергу, пов'язаний з деградацією урацилової частини молекули. Іони з m/z 91 та 133 свідчать про наявність бензильного радикалу, зв'язаного з атомом нітрогену в положенні 6 молекули. Подальша фрагментація іонів Φ та Φ_1 характерна для описаних раніше оксазолоксантинів [12].

Таким чином, будову оксазоло[2,3-*f*]ксантинів можна вважати доказаною.

ПМР-спектри записували на приладі Bruker SF-400 (розчинник — ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт — ТМС), мас-спектри — на приладі Varian 1200L, іонізація — електронний удар (70 eV) при прямому введенні зразка. Елементний аналіз виконано на приладі Elementar vario EL cube. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим. Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук наведені в табл. 1, 2.

Синтез 8-заміщених 1,7-диметилімідазо[1,2-*f*]ксантинів (2–5). Синтез 8-циклогексил-1,7-диметилімідазо[1,2-*f*]ксантину 3 описаний в роботі [11]. Суміш 3.01 г (0.01 моль) 7-(2-оксопропіл)-8-бромоксантину 1, 0.03 моль відповідного аміну, 30 мл води кип'ятили 2 год, охолоджували, осад, що утворився, відфільтровували, про-

мивали холодною водою та кристалізували із водного діоксану.

Мас-спектр 1,7-диметил-8-*n*-бутилімідазо[1,2-*f*]ксантину 2 (m/z , %): 276 (18.6), 275 (99.9), 274 (63.8), 273 (8.4), 233 (11.1), 232 (36.6), 231 (16.9), 219 (13.6), 218 (9.9), 204 (10.8), 189 (15.0), 188 (5.3), 177 (5.8), 176 (35.9), 175 (22.1), 148 (15.4), 147 (26.3), 135 (13.3), 134 (9.6), 122 (8.9), 121 (18.7), 120 (10.5).

Т а б л и ц я 2

Аналітичні дані похідних імідазо[1,2-*f*]ксантину (2–12) та оксазоло[2,3-*f*]ксантину (13–15)

Сполука	$T_{пл}$, °C	Емпірична формула	Вихід, %
2	188–189	$C_{14}H_{19}N_5O_2$	62.3
4	247–248	$C_{13}H_{17}N_5O_2$	55.2
5	290–291	$C_{11}H_{13}N_5O_3$	68.4
6	174–175	$C_{16}H_{21}N_5O_4$	80.2
7	232–234	$C_{18}H_{23}N_5O_4$	97.9
8	164–165	$C_{16}H_{21}N_5O_5$	49.6
9	262–263	$C_{19}H_{21}N_5O_3$	38.1
10	> 300	$C_{15}H_{21}N_7O_3$	80.1
11	> 300	$C_{17}H_{23}N_7O_3$	63.4
12	248–249	$C_{15}H_{21}N_7O_4$	63.4
13	211–212	$C_{16}H_{14}N_4O_3$	29.0
14	178–179	$C_{14}H_{16}N_4O_5$	74.5
15	> 300	$C_9H_8N_4O_3$	54.5

Мас-спектр 1,7-диметил-8- γ -метоксіпропілімідазо[1,2-*f*]ксантину 4 (*m/z*, %): 292 (19.7), 291 (99.9), 276 (31.7), 262 (18.9), 261 (64.0), 260 (11.9), 233 (53.5), 232 (75.4), 205 (17.7), 177 (9.9), 176 (13.8), 175 (13.5), 150 (6.0), 149 (56.6), 147 (23.9), 121 (18.7), 120 (6.9), 111 (6.6), 109 (9.1), 107 (5.7), 106 (8.0), 85 (9.1), 83 (11.5), 82 (23.8), 81 (14.5), 80 (9.9), 79 (9.1), 56 (9.0), 55 (20.0), 54 (6.2), 53 (7.7), 45 (48.8), 43 (16.5), 42 (7.1), 41 (11.9).

*Синтез метилових естерів 3,7-диметил-8-R-імідазо[1,2-*f*]ксантиніл-3-оцтової кислоти 6–8.* Суміш 0.01 моль відповідного імідазо[1,2-*f*]ксантину 2–4, 0.01 моль безводного калій карбонату, 1.32 мл (0.015 моль) метилхлорацетату, 30 мл перегнаного ДМФА нагрівали на киплячій водяній бані 5 год при інтенсивному перемішуванні реакційної суміші. Охолоджували, осад відфільтровували, промивали пропанолом-2, холодною водою та кристалізували з водного пропанолу-2 (6, 7), води (8).

*Синтез 8- β -гідроксіетил-1,7-диметил-3-*n*-метилбензилімідазо[1,2-*f*]ксантину 9.* Суміш 2.6 г (0.01 моль) імідазоксантину 6, 1.06 г (0.01 моль) безводного натрій карбонату, 1.2 мл (0.012 моль) *n*-метилбензилхлориду та 40 мл ДМФА кип'ятили 2 год і фільтрували, фільтрат охолоджували, розводили водою, осад відфільтровували, промивали водою і кристалізували з водного пропанолу-2.

*Синтез гідразидів 3,7-диметил-8-R-імідазо[1,2-*f*]ксантиніл-3-оцтової кислоти 10–12.* При нагріванні розчиняли 0.01 моль естеру 6–8 у суміші 50 мл пропанолу-2 та 10 мл води (10), 40 мл пропанолу-2 та 20 мл води (11), 50 мл води та 10 мл діоксану (12) і додавали 4 мл (0.01 моль) 80 %-го гідразину. Кип'ятили 2 год, охолоджували, додавали 50 мл води, осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, пропанолом-2, діетиловим естером, сушили.

*Синтез 6-бензил-2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину 13 та 2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину 15.* Суміш 6.0 г (0.02 моль) бромокетону 1, 4.2 г (0.04 моль) Na_2CO_3 , 3.75 мл (0.03 моль) бензилхлориду та 60 мл ДМФА кип'ятили 5 год, охолоджували, фільтрували і фільтрат розводили водою до 200 мл, осад відфільтровували, промивали водою, переносили у колбу, додавали 100 мл пропанолу-2, кип'ятили 5 хв і фільтрували, на фільтрі — оксазоло[2,3-*f*]ксантин 15, який кристалізували із ДМФА. Фільт-

рат, який містить оксазолоксантин 13, розводили водою, осад відфільтровували і кристалізували з водного діоксану.

Мас-спектр 6-бензил-2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину (13) (*m/z*, %): 310 (98.1), 309 (97.8), 251 (5.0), 218 (2.8), 105 (6.6), 104 (6.1), 92 (5.7), 91 (99.9), 67 (6.4), 66 (5.3), 65 (20.0), 43 (5.6).

Мас-спектр 2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантину (15) (*m/z*, %): 221 (6.8), 220 (56.7), 98 (15.4), 97 (5.4), 96 (7.5), 94 (6.0), 70 (69.0), 69 (28.1), 68 (55.8), 67 (99.9), 66 (50.0), 65 (11.4), 64 (9.3), 43 (6.3), 42 (6.6).

*Синтез ізопропілового естеру 2,8-диметил-1,3-оксазоло[2,3-*f*]ксантиніл-6-оцтової кислоти 14.* Суміш 6.0 г (0.02 моль) бромокетону 1, 5.52 г (0.04 моль) K_2CO_3 , 4.1 г (0.03 моль) *i*-пропілхлорацетату та 100 мл ДМФА нагрівали при перемішуванні на киплячій водяній бані протягом 5 год, охолоджували, фільтрували і фільтрат випаровували у вакуумі приблизно до 30 мл, додавали 100 мл діетилового етеру та залишали на добу. Осад естеру 14 відфільтровували, промивали діетиловим етером та кристалізували з водного пропанолу-2.

ВИСНОВКИ. Розроблено простий лабораторний метод отримання 3,8-дизаміщених-1,7-диметилімідазо[1,2-*f*]ксантину, що суттєво розширює хімічну бібліотеку біоактивних похідних ксантину. Знайдено доступний спосіб одержання похідних оксазоло[2,3-*f*]ксантину — гетероциклічної системи, практично не вивченої як в хімічному, так і в біологічному аспекті.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методы синтеза неопи-санных ранее 2,8-дизамещенных 1,7-диметилимида-зо[1,2-*f*]ксантина и 6-замещенных производных 2,8-диметилорксазоло[2,3-*f*]ксантина.

SUMMARY. Methods of synthesis of previously undescribed 2,8-disubstituted 1,7-dimethylimidazo[1,2-*f*]xanthine and 6-substituted derivatives of 2,8-dimethyl-oxsazolo [2,3-*f*]xanthine.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pat. 2003/0207879 A1 USA*, Int. C17 A61K 31/541; A61K 31/5377; A61K 31/522; C07D 473/02. -Опубл. 06.10.03.
2. *Dirnens V., Skarastina I., Popelis J., Lukevics E. // Chem. Heterocycl. Compounds. -2007. -43, № 2. -P. 193—196.*

3. *Pat. 2009/0239886 A1 USA*, Int. Cl⁷ A61K 31/522; C07D 473/04; A61P 13/12. -Опубл. 24.09.09.
4. *Pat. 7074798 B2 US*, Int. Cl⁷ C07D 473/06; C07D 473/08; A61K 31/522. -Опубл. 11.07.06.
5. *Pat. 2009/0018148 A1*, Int. Cl⁷ A61K 31/522; C07D 473/04; A61P 25/00. -Опубл. 15.01.09.
6. Романенко Н.И., Федулова И.В., Прийменко Б.А. и др. // Хим.-фармац. журн. -1996. -**30**, № 3. -С. 49—51.
7. Романенко Н.И., Прийменко Б.А., Самура Б.А. и др. // Запорож. мед. журн. -2004. -**26**, № 5. -С. 141—143.
8. Романенко Н.И., Федулова И.В., Ключев Н.А. и др. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 10. -С. 1084—1088.
9. Романенко Н.И., Ключев Н.А., Прийменко Б.А., Сериков В.И. // Там же. -1990. -**56**, № 2. -С. 215—216.
10. Романенко Н.И., Пономоренко Н.И., Ключев Н.А. и др. // Там же. -1989. -**55**, № 10. -С. 1076—1078.
11. Романенко М.І., Рак Т.М., Мартинюк О.О. та ін. // Акт. питання фармац. і мед. науки та практики. -2011. -Вип. XXIV, № 1. -С. 103—105.
12. Гармаш С.Н., Прийменко Б.А., Ключев Н.А. и др. // Хим. гетероцикл. соединений. -1988. -№ 4. -С. 534—537.

Запорізький державний медичний університет

Надійшла 19.10.2012

УДК 678.073:678.011

В.І.Штомпель, В.В.Бойко, Т.В.Дмитрієва, С.В.Рябов, С.К.Кримовська,
Г.Ф.Невмержицька, Л.В.Кобріна, К.В.Янова

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ, МОДИФІКОВАНОГО КОМПЛЕКСОНАТАМИ ТА АЦЕТАТАМИ МЕТАЛІВ

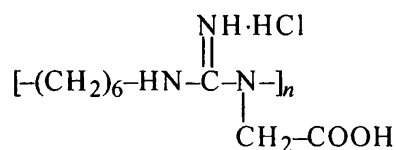
Досліджено вплив ацетатів та комплексонатів металів, зокрема кобальту, міді та цинку, на структурні зміни в поліетилені високого тиску (ПЕВТ), що відбуваються під дією таких факторів, як температура, вологість повітря та УФ-опромінювання. Показано, що дія фізичних факторів на зразки модифікованого ПЕВТ викликає зростання упорядкованості кристалічних площин з індексом Міллера (200). Зразки мають мікрогетерогенну структуру, особливості якої залежать від модифікуючої добавки. Встановлено, що зразки ПЕВТ, модифіковані ацетатом кобальта та комплексонатами кобальта і міді, є вразливими до дії фізичних факторів.

ВСТУП. Здатність полімерних матеріалів розкладатися під дією природних чинників безпосередньо пов'язана з їх хімічною та надмолекулярною структурою. В останні роки проведено детальне дослідження залежності швидкості та завершеності процесів біодеструкції полімерів від хімічної природи полімера, величини їх молекулярної маси, розгалуженості чи тривимірної конфігурації макромолекул, ступеня кристалічності. На біодеградацію впливають також хімічна природа та кількість введених у полімерну матрицю добавок [1–4]. Встановлено, наприклад, вплив солей перехідних металів (зокрема, стеарата кобальта) на зміну властивостей поліолефінів при термо- та фотоокиснювальному старінні [5].

Метою даної роботи було дослідження впливу ацетатів та комплексонатів металів, зокрема кобальту, міді та цинку, на структурні зміни в поліетилені, що відбуваються під дією таких факторів, як температура, вологість повітря та УФ-опромінювання.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження в роботі були порошкоподібний поліетилен високого тиску та зразки ПЕВТ, модифіковані комплексонатами та ацетатами кобальту, міді та цинку.

Комплексонати, що вивчаються, — це солі відповідних металів монохлороцтового похідного полігексаметиленгуанідин-гідрохлориду — ПГМГ-ГХ-ОК структурної формули:



Вміст добавок у ПЕВТ становив 3 % мас. Перелік об'єктів дослідження: зразки 1–7 — ПЕВТ (1); ПЕВТ + комплексонат Со–ПГМГ-ГХ-ОК (2); ПЕВТ + комплексонат Cu–ПГМГ-ГХ-ОК (3); ПЕВТ + комплексонат Zn–ПГМГ-ГХ-ОК (4); ПЕВТ + ацетат Со (5); ПЕВТ + ацетат Cu (6); ПЕВТ + ацетат Zn (7) відповідно.

Зразки одержували методом компресійного формування при температурі 120 °С у вигляді плівок. Їх витримували у кліматермокамері на протязі 120 діб при температурі (38 ± 2) °С; вологості (96 ± 2) % та піддавали впливу УФ-опромінювання. Фізико-механічні характеристики зразків визначали за стандартним методом, прийнятим у полімерному матеріалознавстві.

Особливості аморфно-кристалічної структури зразків модифікованого ПЕВТ досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Бреґа-Брентано (на "відбиття" первинного пучка випромінювання від поверхні досліджуваних зразків). Структурну неоднорідність (гетерогенність) на нанорозмірному рівні зразків модифікова-

ного ПЕВТ вивчали методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1, щільна колімація якої виконана за методом Краткі. Геометричні параметри колімаційної системи камери задовольняють умови нескінченної висоти первинного пучка [6]. Експериментальні профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину їх розсіювального об'єму та фактор послаблення первинного пучка досліджуваними зразками.

Усі рентгенографічні дослідження виконували в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром.

Величину відносного рівня кристалічності $X_{\text{кр}}$ визначали за методом Метьюза [7]:

$$X_{\text{кр}} = Q_{\text{кр}}(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{\text{кр}}$ і $Q_{\text{ам}}$ — площі під “кристалічною” і “аморфною” частинами дифрактограми в єдиному інформаційному інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1$ — $2\theta_2$).

Ефективний розмір (порядок величини) кристалітів L досліджуваних зразків у вихідному стані та після УФ-опромінення в кліматермокамері визначали згідно із рівнянням Шеррера [8]:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_m),$$

де K — постійна, величина якої залежить від форми кристалітів, при цьому для ламелярних кристалітів поліетилену $K=1$ [9]; β — кутова напівширина найбільш чітких дифракційних максимумів із кутовим положенням $2\theta_m$, які характеризують кристалічну структуру полімера.

Середню відстань d між шарами фрагментів макроланцюгів ПЕВТ визначали згідно з рівнянням Брегга:

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

де λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α -випромінювання $\lambda=0.154$ нм).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У таблиці наведені фізико-механічні показники ПЕВТ та зразків модифікованого ПЕВТ до та після витримання в кліматермокамері, з яких випливає, що введення в ПЕВТ комплексонатів різних металів, а також ацетату Co приводить до підвищення показника міцності вихідних зразків. Для зразків, які містять ацетати Cu та Zn ,

Фізико-механічні показники ПЕВТ та зразків модифікованого ПЕВТ до та після витримання в кліматермокамері

Зразок	До кліматермокамери		Після кліматермокамери	
	Міцність, МПа	Відносне подовження, %	Міцність, МПа	Відносне подовження, %
1	8.26	276	6.90	41.8
2	8.69	188	6.46	18.2
3	8.50	276	6.50	20.2
4	8.84	384	8.50	24.8
5	8.64	174	4.39	7.6
6	7.59	103	7.97	12.6
7	8.19	98	8.10	13.6

П р и м і т к и. Зразки 2–4 модифіковані ацетатом Co , Cu і Zn відповідно, зразки 5–7 — комплексонатами вказаних вище металів.

спостерігається незначне зниження міцності. В той же час відносне подовження зменшується (за виключенням зразків 3, 4). Тобто можна припустити, що вироби з модифікованих ПЕВТ будуть мати необхідні експлуатаційні властивості за показником міцності. Після витримки у кліматермокамері міцність вихідного ПЕВТ зменшилась на 16.5 %, а відносне подовження — на 85 %. Що стосується модифікованих зразків, то найбільш вразливим до дії УФ-опромінювання є зразок 5 (ПЕВТ, модифікований ацетатом Co), міцність якого зменшилась на 49 %, а відносне подовження — на 95 %. Зниження показників міцності та відносного подовження спостерігається також для зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Co та Cu (зразки 5 та 6). В той же час для зразків з комплексонатом та ацетатом Zn (зразки 4 та 7) показник міцності до та після кліматермокамери майже не змінюється, а для зразка 6 (модифікація ПЕВТ ацетатом Cu), навпаки, спостерігається підвищення даного показника на 5 %.

Можна припустити, що зміна механічних характеристик досліджуваних об'єктів зумовлена специфічною дією фізичних чинників (тепло, волога, УФ-опромінювання) на структуру вихідного та модифікованих ПЕВТ.

На рис. 1 наведені ширококутові рентгенівські дифрактограми до та після витримки в клі-

матермокамері вихідного ПЕВТ (криві 1, 1') та ПЕВТ, модифікованого комплексонатами (криві 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'). Як видно, УФ-опромінення досліджуваних зразків викликає зростання рівня упорядкованості типу площин кристалічної ґратки з індексом Міллера (200), що проявляється у зростанні інтенсивності дифракційного максимуму (200), кутове положення ($2\theta_m$) якого на дифрактограмах становить 23.4° .

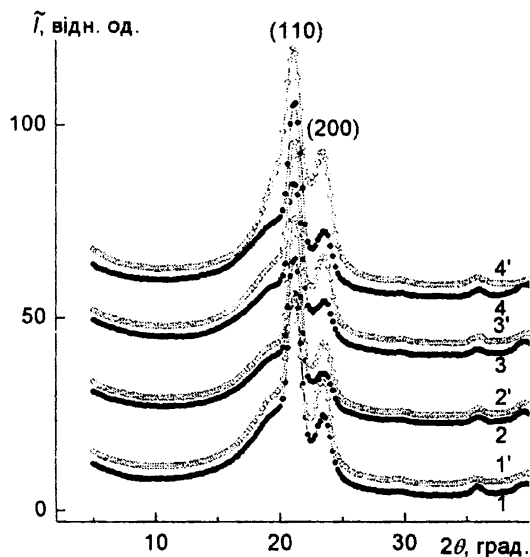


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного ПЕВТ (1, 1') і модифікованих комплексонатами Со (2, 2'), Cu (3, 3'), Zn (4, 4') до (1–4) та після (1'–4') УФ-опромінення.

Разом з тим на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Cu(II) (криві 3, 3') і особливо Zn(II) (4, 4'), під дією УФ-опромінення в кліматермокамері має місце зростання інтенсивності також і дифракційного максимуму (110) при $2\theta_m = 19.1^\circ$. Останнє вказує на зростання кількості макромолекул ПЕВТ, що утворюють кристалічні площини, і дифракцію рентгенівських променів, яка викликає появу на рентгенівській дифрактограмі максимуму при $2\theta_m = 19.1^\circ$. Між тим збільшення упорядкованості цих площин під дією УФ-опромінення у кристалічній ґратці вихідного ПЕВТ (криві 1, 1') та зразку, в об'ємі якого містяться комплексонат Со (криві 2, 2'), не виникає. Оцінка величини відносного рівня кристалічності $X_{кр}$ за методом Метьюза показує, що

до УФ-опромінення для зразків як вихідного, так і для ПЕВТ, модифікованого комплексонатами Со, Cu і Zn, величина $X_{кр} \approx 60\text{—}62\%$. Після дії УФ-опромінювання на зразки ПЕВТ і модифікованого комплексонатом Со величина $X_{кр}$ становить $\approx 65\text{—}67\%$, тоді як для зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Cu і Zn, даний показник дорівнює ≈ 70 і 75% відповідно. Одержані результати добре корелюють з наведеними вище фізико-механічними показниками, а саме, внаслідок зростання ступеня кристалічності в зразку 4 (ПЕВТ, модифікований комплексонатом Zn) після витримки в кліматермокамері його міцність практично залишається на тому ж рівні, що і для вихідного зразка. Можна припустити, що в даному випадку спостерігається не підвищення деградабельних властивостей, а, навпаки, ефект стабілізації поліетилену комплексонатом Zn до дії таких факторів, як температура, волога та УФ-опромінення.

Ефективний розмір (порядок величини) кристалітів L , що характеризують кристалічну структуру полімера, згідно із рівнянням Шеррера [8], як для вихідного ПЕВТ, так і ПЕВТ, модифікованого комплексонатами Со(III), Cu(II) та Zn(II), до УФ-опромінення становить 7.8 нм, а після УФ-опромінення — 7.5 нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_m = 21.0^\circ$ і 23.4°).

Як відомо, утворення метало-полімерних комплексів при модифікації полімерів солями металів відбувається в міжмолекулярному просторі, внаслідок чого відстань між макромолекулами, координованими катіонами металів, зростає порівняно із вихідними полімерами. Наприклад, у випадку модифікації поліблокових поліуретанів солями перехідних металів Cu(II) і Fe(III), цей факт має відображення в прояві на ширококутових рентгенівських дифрактограмах одного малоінтенсивного дифракційного максимуму в області кутів розсіювання (2θ) близько $10\text{—}12^\circ$ [10]. Однак при співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків вихідного і модифікованого комплексонатами ПЕВТ (рис. 1) такого дифракційного максимуму не виявлено.

У той же час на дифрактограмах зразків ПЕВТ, модифікованих ацетатами перехідних металів (рис 2), присутні малоінтенсивні дифрак-

ційні максимуми (вказані стрілкою), кутове положення та інтенсивність яких залежать від іонного радіусу катіона металу M^{n+} (величини координаційного числа та кількості координаційних центрів).

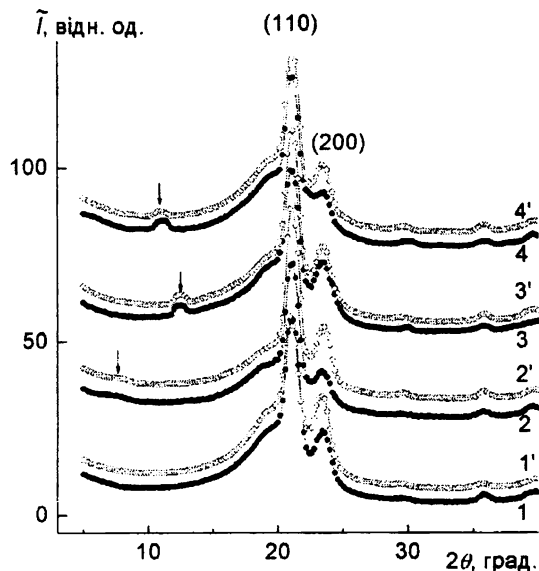


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного ПЕВТ (1, 1') та модифікованих ацетатами Со (2, 2'), Си (3, 3'), Zn (4, 4') до (1–4) та після (1'–4') УФ-опромінення.

На рентгенівській дифрактограмі зразка 5 (рис. 2, крива 2), крім основних дифракційних максимумів, які характеризують аморфно-кристалічну структуру полімерної матриці, проявляється малоінтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \approx 7.5^\circ$. Середня відстань d між шарами фрагментів макроланцюгів ПЕВТ, які координовані катіонами Co^{3+} в об'ємі ПЕВТ, становить 1.7 нм. Разом з тим на рентгенівських дифрактограмах зразків 6 та 7, модифікованих ацетатом Си (рис. 2, крива 3) та Zn (крива 4), для яких характерне координаційне число 4, спостерігається більш інтенсивний дифракційний максимум в області більших значень кутів розсіювання ($2\theta_m \approx 12.4^\circ$ і 11.0° відповідно), ніж у випадку Со (III), внаслідок більшої кількості координаційних центрів. Середня бреггівська відстань d між шарами фрагментів макромолекул ПЕВТ, координованих катіонами Si^{2+} або Zn^{2+} , становить 0.7 і 0.8 нм відповідно. Слід зазначити, що за даними фізико-механічних випробувань, зразок

ПЕВТ, модифікований саме ацетатом Со, має найменші міцнісні показники, тобто більш чутливий до дії фізичних факторів у порівнянні з іншими досліджуваними матеріалами.

Встановлено, що дія фізичних факторів на модифіковані зразки ПЕВТ практично не викликає зміни кутового положення дифракційних максимумів (рис. 2, криві 2'–4'). Не змінюються, відповідно, і відстані d між шарами фрагментів макромолекул, що їх утворюють. У той же час відбувається зростання упорядкованості кристалічних площин (200) в об'ємі кристалітів ПЕВТ. Про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m = 23.4^\circ$ на дифрактограмах зразків вихідного ПЕВТ та модифікованого ацетатами Со, Си і Zn.

На рис. 3 наведені профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків вихідного ПЕВТ (1, 1') та модифікованого комплексонатами (а) чи ацетатами (б) Со (2, 2'), Си (3, 3') чи Zn (4, 4') до (1–4) та після УФ-опромінення (1'–4'), представлених у вигляді графіків залежності I від 2θ , де I — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки.

Встановлено, що всі досліджувані зразки ПЕВТ характеризуються мікрогетерогенною структурою. Це означає, що в об'ємі всіх зразків ПЕВТ існує контраст електронної густини. Оцінку ефективного розміру існуючих мікрообластей гетерогенності в об'ємі зразків вихідного ПЕВТ та модифікованого різними методами виконували шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p [11]. Цей параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності в двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$): $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, де φ_1 , φ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Виявлено, що величина l_p вихідного ПЕВТ як до, так і після витримки у кліматермокамері становить близько 16 нм. Разом з тим величина ефективного розміру мікрообластей гетерогенності модифікованих комплексонатами зразків ПЕВТ значною мірою залежить від типу металу і становить 21, 14 і 10 нм відповідно для зразків 2, 3 та 4 (модифікація комплексонатом Со, Си та Zn), тоді як при модифікації ПЕВТ ацетатами Со, Си чи Zn — величина $l_p \approx 15$ нм незалежно від типу металу.

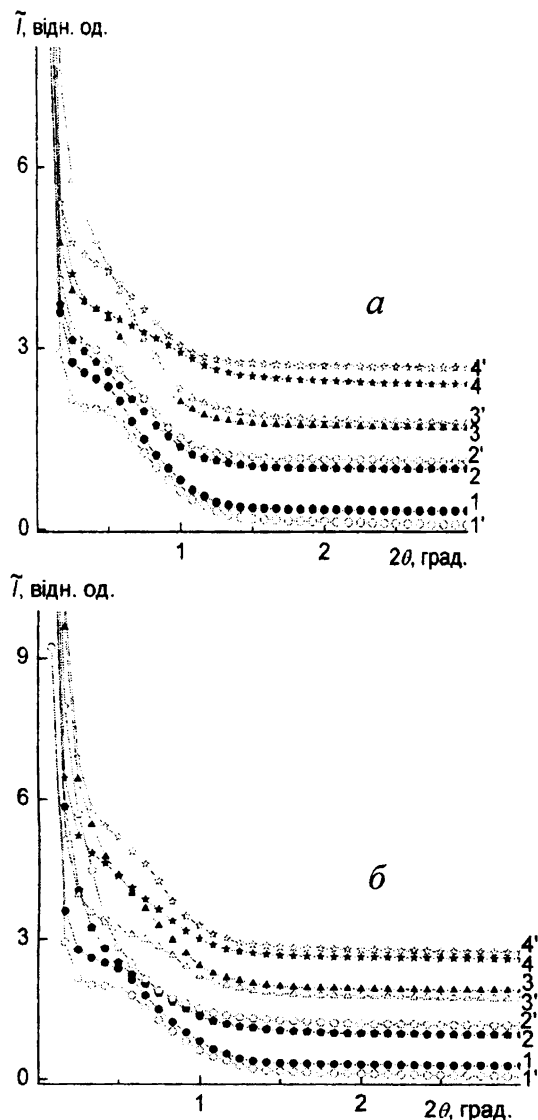


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків вихідного ПЕВТ (1, 1') та модифікованого комплексонатами (а) чи ацетатами (б) Со (2, 2'), Cu (3, 3') та Zn (4, 4') до (1–4) та після (1'–4') УФ-опромінення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, методом рентгенографічного аналізу проведені дослідження структурних особливостей матеріалів на основі поліетилену високого тиску, модифіковано-го комплексонатами та ацетатами Со(III), Cu(II) та Zn(II). Показано, що дія фізичних факторів (УФ-опромінення, температура та волога) на зразки ПЕВТ, модифікованого досліджуваними сполуками, викликає зростання упорядко-

ваності кристалічних площин з індексом Міллера (200). За даними малокутової рентгенографії встановлено, що зразки ПЕВТ, модифіковані комплексонатами чи ацетатами Со(III), Cu(II) та Zn(II), мають мікрогетерогенну структуру, особливості якої залежать від модифікуючої добавки. Результати рентгенографічних досліджень корелюють з фізико-механічними показниками модифікованих зразків. Встановлено, що вразливим до дії фізичних факторів є ПЕВТ, модифікований ацетатом Со та комплексонатом Со, а також ПЕВТ, модифікований комплексонатом Cu. У випадку модифікації ацетатами Cu та Zn спостерігається ефект стабілізації ПЕВТ до дії даних чинників.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние ацетатов и комплексонатов металлов, в частности кобальта, меди и цинка, на структурные изменения в полиэтилене высокого давления (ПЭВД), происходящие под действием таких факторов, как температура, влажность воздуха и УФ-излучения. Показано, что действие физических факторов на образцы модифицированного ПЭВД вызывает увеличение упорядоченности кристаллических плоскостей с индексом Миллера (200). Образцы имеют микрогетерогенную структуру, особенностями которой зависят от модифицирующей добавки. Установлено, что образцы ПЭВД, модифицированные ацетатом кобальта и комплексонатами кобальта и меди, чувствительны к действию физических факторов.

SUMMARY. In the research presented, influence of acetates and complexonates of metals, including cobalt, copper and zinc, on the structural changes in the high pressure polyethylene (HPPE) occurring under the impact of factors such as temperature, humidity and UV-radiation is investigated. It was shown, that the effect of physical factors on the modified samples of HPPE increased the order of crystalline surfaces with index Miller (200). Samples possess a microheterogeneous structure, depending on type of modifying additives. It was established, that samples of HPPE, modified by cobalt acetate and cobalt and copper complexonates are responsive and most sensitive to the action of above-mentioned physical factors.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васнев В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -Сер. Б. -1997. -39, № 12. -С. 2073–2086.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. -2002. -№ 5. -С. 494–503.

3. Лошадкин Д.В. // Пластические массы. -2002. -№ 7. -С. 41—44.
4. Кобріна Л.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. // Композиційні полімерні матеріали. -2003. -35, № 3. -С. 86—94.
5. Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. та ін. // Хімічна промисловість України. -2009. -№ 6. -С. 42—45.
6. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1982.
7. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 2008.
8. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta cryst. -1949. -2, № 1. -Р. 85—90.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
10. Мартынов М.А., Вилечжанина К.А. Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
11. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. -1971. -B.247. -S. 835—843.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
ДВУЗ Український державний хіміко-технологічний
університет, Дніпропетровськ

Надійшла 18.09.2012

С.М.Киреева, Ю.М.Сивергин

О ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Исследована долговечность (τ) трехмерного полимера 1,2-бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этилена в режимах одноосного растяжения в условиях ползучести и растяжения с постоянной скоростью. Определены коэффициенты U_0 , γ и другие. Установлено близкое совпадение значений параметров, найденных в обоих режимах деформирования образцов. Выявлено влияние температуры на положение полюса прямых $\lg \tau(1/T)$.

ВВЕДЕНИЕ. Олигоэфир(мет)акрилаты (ОЭА) и полимеры на их основе широко используют в качестве связующих, компонентов при изготовлении адгезивов, лаков, анаэробных герметиков и т.д., при изготовлении разнообразных изделий (литьевые формы, оптические и зубопротезные изделия, различные детали в судостроительной, автомобильной и других видах промышленности) [1]. Известно [1, 2], что для трехмерных полимеров ОЭА характерна микронеоднородная морфология структуры, включающая множество микроглобул различной формы, размеров и состава.

В работе [3] показано, что свободно-радикальная полимеризация ОЭА протекает по схеме: молекулы мономера $\rightarrow$ наноглобулы (единичные трехмерные структурные элементы (ЕТСЭ)) $\rightarrow$ макротело трехмерного образца полимера ОЭА (формируется из множества микроглобул). Для ЕТСЭ характерны такие топологические характеристики, как число подвешенных к остову ЕТСЭ двойных связей и свободных радикалов, циклы, степень сшивания макроцепей, молекулярно-массовое распределение макроцепей. Подвешенные группы и циклы являются имманентными ЕТСЭ структурными дефектами, играющими роль дефектов структуры ЕТСЭ. Это первый тип структурных дефектов в макротеле образца полимера ОЭА. Следующий тип дефектов образуется при формировании микрогелей из множества ЕТСЭ (межнаногелевые дефекты). Наконец, третий тип дефектов в образце полимера ОЭА возникает при формировании макротела полимера ОЭА из микрогелей (межмикрогелевые дефекты, свободный и пустой объемы). Природой еще одного из типов дефектов являются внутренние напряжения в макротеле

полимера ОЭА, доля которых возрастает с увеличением числа сшивок в трехмерной сетке полимеров ОЭА (например, при получении образца трехмерного полимера 1,2-диметакрилоилоксиэтилена эти внутренние напряжения столь велики, что они разрывают образец на отдельные кусочки, особенно ярко это явление проявляется при стремлении получить из него образец со степенью превращения более 60 %.

Все указанные выше дефекты обуславливают ухудшение качества полимера и, в частности, существенное падение механических свойств (к примеру, техническая прочность при растяжении понижается в 50—100 раз по сравнению с теоретической). В данной работе изучена долговечность одного из образцов полимеров класса ОЭА — полимера 1,2-бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этилена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—OO—CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{O(O)COCH}_2\text{CH}_2\text{OO—C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$, условное обозначение МЭКЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЭКЭ синтезировали по методике, описанной в работе [1]. Полимерные образцы МЭКЭ получали с использованием иницилирующей системы гидроперекись кумола + ускоритель (раствор V_2O_5 в трибутилфосфате) при комнатной температуре (24 °C), а затем образцы извлекали из формы и проводили термообработку образцов при 410—415 К в течение 25—30 ч в песчаной бане. Для изучения поведения образцов в режиме ползучести изготавливали пленки (размер 3×40 мм) в форме, состоящей из двух стекол, к одному из которых приклеена полиэтиленовая пленка толщиной 0.25 мм с вырезами, соответствующими размеру образцов (3×40 мм), а для режима деформирования образцов с постоянной скоростью использовали цилиндрические образцы в виде ганте-

лей с длиной рабочей части 40 мм и диаметром 5 мм (подобные образцы получали в форме, формирующая часть которых была изготовлена из тефлона). Температурно-временную зависимость образцов полимера МЭКЭ при одноосном растяжении в режиме ползучести изучали с помощью хорошо известной улитки С.Н.Журкова [4]. Предельные значения растяжения и деформации образцов полимеров МЭКЭ определяли на универсальной машине типа ТТ-DM-L при скоростях деформации $V = (8-9) \cdot 10^{-4}$, $(7-9) \cdot 10^{-3}$, 0.015, 0.071, 0.87, 8.8 мин⁻¹ и температурах 273—413 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Долговечность полимера МЭКЭ при одноосном растяжении в режиме ползучести. Как известно, под долговечностью понимают время τ_p , прошедшее от начала действия деформирующей силы до разрушения образца на части.

Из зависимостей $\lg \tau = f(\sigma_p)$ для соответствующих температур испытания (рис. 1, а) видно, что долговечность образца полимера МЭКЭ закономерно меняется с изменением нагрузки и температуры. Во всей исследованной температурной области (293—413 К) долговечность экспоненциально возрастает с уменьшением напряжения и наблюдается линейная зависимость между $\lg \tau$ и растягивающим напряжением, причем можно выделить две серии сходящихся прямых, характерных для одинаковых степеней заморозенности движения участков полимерной матрицы (рис. 1, а): прямые, соответствующие температурам 293 и 323 К, целиком подчиняются уравнению долговечности в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma \sigma / kT), \quad (1)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, связанный с периодом собственных тепловых колебаний атомов, практически одинаков для любых твердых тел; U_0 — энергия активации процесса разрушения; γ — коэффициент, зависящий от структуры материала; σ — напряжение; T — температура; k — постоянная Больцмана. Полюса этих прямых лежат при $\lg \tau_0 = -13$ (с), $\sigma = 211$ МПа (293—323 К) и $\lg \tau = -12$ (с), $\sigma = 152$ МПа (353—413 К). В координатах $\lg \tau - (1/T)$ (рис. 1, б) для T 293 и 323 К полюс лежит на оси ординат с $\lg \tau_0 = -13$, а для T 353, 383 и 413 К прямые сходятся в точке с координатами $\lg \tau = -13$ и $1/T =$

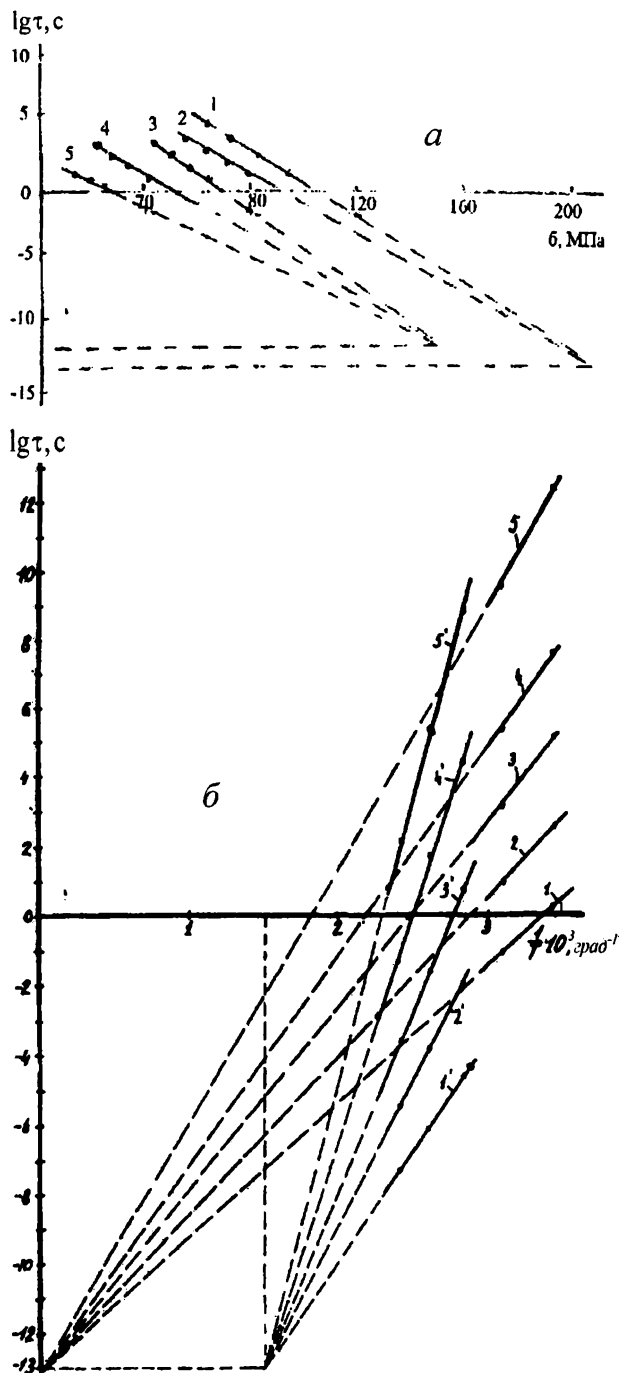


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности (полимер МЭКЭ) в режиме ползучести (а) при температурах 293 (1), 323 (2), 353 (3) 383 (4) и 413 (5) и температурная зависимость долговечности (б) при температурах 293 и 323 (1–5) и 353, 383 и 413 (1'–5') для значений напряжения (МПа) 98 (1, 1'), 78.5 (2, 2'), 60 (3, 3'), 40 (4, 4'), 0 (5, 5').

$= 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}^{-1}$. Для этого случая предложено [5] уравнение долговечности в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp(U'_0 - \gamma' \sigma) / k) (1/T - 1/T_{\text{п}}), \quad (2)$$

где $T_{\text{п}}$ — температура полюса.

Вычисленные значения коэффициентов U'_0 и γ' , U'_0 и γ' равны: $U'_0 = 142 \text{ кДж/моль}$, $\gamma' = 0.7 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{МПа)}$ (293—323 К) и $U'_0 = 301 \text{ кДж/моль}$, $\gamma' = 1.9 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{МПа)}$ (353—413 К).

Коэффициент γ (по Журкову) зависит от структуры материала, меняется с изменением температуры, ему придается смысл механической напряженности связей. Согласно работам [6—8], этому коэффициенту придается смысл активационного объема V . Используя подход автора [6], были вычислены значения V , составившие $(10.4 \text{ \AA})^3$ в интервале температур 293—323 К и $(14.5 \text{ \AA})^3$ в интервале 353—413 К, то есть с ростом температуры возрастает величина V , что легко объяснимо с позиций релаксационных процессов (имеет место возрастание разрешенных молекулярных движений). В работе [2] при изучении релаксационных свойств трехмерных полимеров было показано, что с ростом температуры происходит постепенное увеличение молекулярной подвижности тех или иных атомных групп и участков макроцепи и при температуре выше 330 К практически оказываются размороженными все движения, кроме сегментального. Это означает, что в процессе деформирования могут участвовать кинетические единицы, имеющие большой объем. Увеличение значений U'_0 и V подтверждает предположение о возможности увеличения размеров деформируемых кинетических единиц.

Долговечность полимера МЭКЭ при растяжении с постоянной скоростью деформирования. Из данных по растяжению с постоянной скоростью деформирования вычисляли значение напряжения при разрушении σ_p и время до разрушения τ_p при различных скоростях испытания и температурах и строили график зависимости $\lg \tau = f(\sigma_p)$ для соответствующих температур испытания (рис. 2, а). Видно, что долговечность образцов полимера МЭКЭ закономерно меняется с изменением нагрузки и температуры. Во всей исследованной температурной области (293—413 К) долговечность экспоненциально возрастает с уменьшением напряжения и наблю-

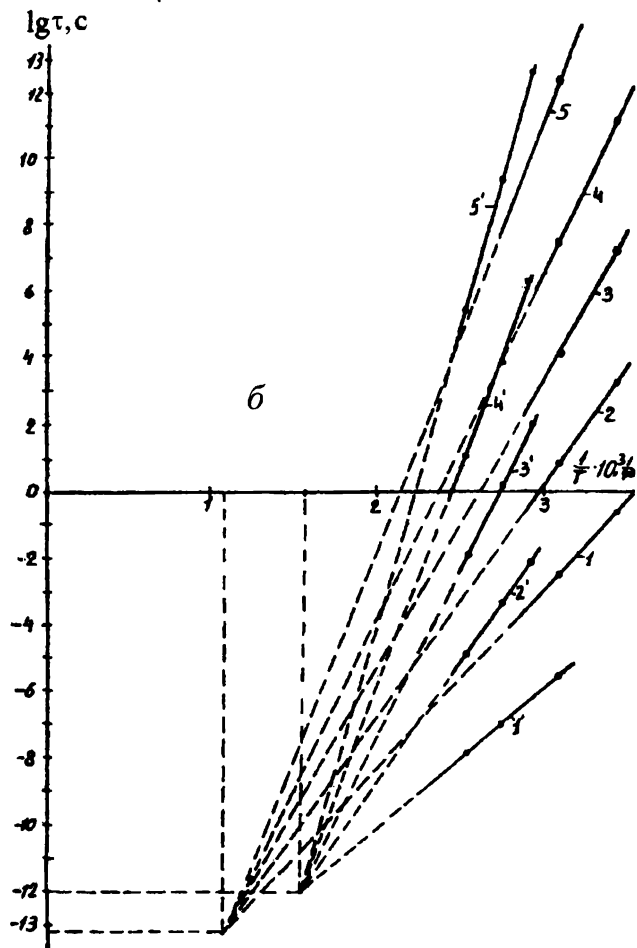
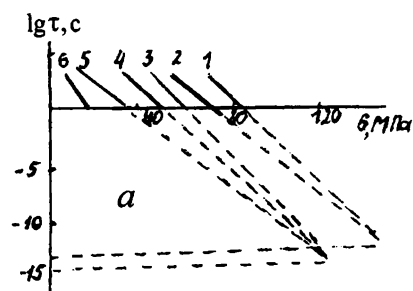


Рис. 2. Температурно-временная зависимость прочности (полимер МЭКЭ) в режиме растяжения с постоянной скоростью деформирования (а) при температурах 293 (1), 323 (2), 353 (3), 383 (4) и 413 (5) и температурная зависимость долговечности (б) при температурах 293, 323, 353, 383 и 413 (1–5) для значений напряжения (МПа) 98 (1, 1'), 78.5 (2, 2'), 60 (3, 3'), 40 (4, 4'), 0 (5, 5').

дается линейная зависимость между $\lg \tau$ и растягивающим напряжением. Полюса этих прямых (рис. 2, а) лежат при $\lg \tau_0 = -12$ и $\sigma = 140$

МПа (273—323 К) и $\lg \tau_0 = -13$ и $\sigma = 125$ МПа (343—413 К). Из зависимостей $\lg \tau(\sigma)$ (рис. 2, а) и $\lg \tau(1/T)$ (рис. 2, б) были найдены значения τ_0 , U_0 и γ , причем полюс прямых $\lg(1/T)$ находится при $1/T = 1.54 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $\lg \tau = -12$. Вычисленные значения постоянных величин U_0 и γ равны: $U_0 = 130$ кДж/моль, $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа) и $U_0 = 134$ кДж/моль, $\gamma = 1.9$ кДж/(моль·МПа) (для температурных интервалов 293—323 и 343—393 К соответственно).

Дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с использованием критерия Бейли:

$$\int_0^t dt/\tau[\sigma(t)] = 1, \quad (3)$$

где $\tau[\sigma(t)]$ — долговечность при постоянном нагружении, равном мгновенному значению $\sigma(t)$. Из рис. 3, на котором представлена зависимость изменения напряжения во времени, видно, что на первом участке оно изменяется линейно по закону $\sigma = \nu \cdot t$, где ν — скорость нагружения, а на втором — напряжение меняется с $\nu \neq \text{const}$.

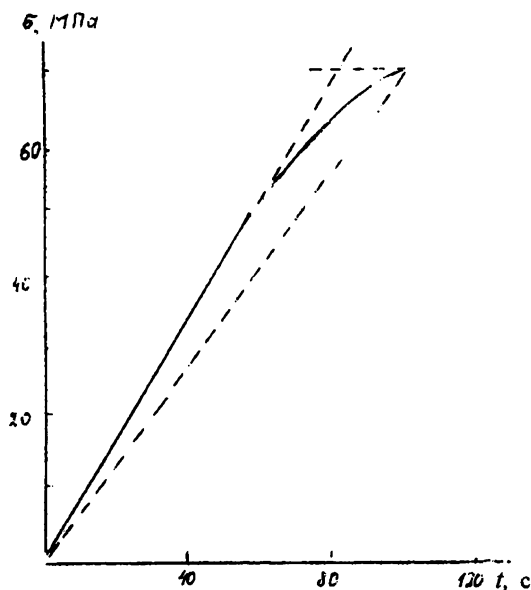


Рис. 3. Временная зависимость напряжения.

Полученные экспериментальные данные были обработаны двумя способами [7]. Согласно первому, предполагалось, что изменение напряжения в течение всего эксперимента описывается законом $\sigma = \nu \cdot t$, в этом случае после интегрирования уравнения (3) и некоторых преоб-

разований приходим к следующему выражению для определения величины U_0 :

$$U_0 = -kT \cdot \ln \tau_0 + kT \ln(kT/\gamma \cdot \nu) + kT \ln(\exp(\gamma \cdot \sigma_p/kT) - 1). \quad (4)$$

Используя значение τ_0 , найденное в режиме ползучести, были вычислены параметры U_0 и γ , оказавшиеся равными $U_0 = 130$ кДж/моль, $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа).

Согласно второму способу, предполагалось, что в интервале времени $(0-t_1)$ напряжение меняется с постоянной скоростью ν_1 , а затем остается практически неизменным. В этом случае уравнение (3) примет вид:

$$\int_0^{t_1} dt/\tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot \nu_1 t) / kT + \int_{t_1}^{t_p} dt/\tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot \sigma_1) / kT = 1. \quad (5)$$

После решения этого уравнения и некоторых преобразований получаем следующее выражение:

$$U_0 = -kT \cdot \ln \tau_0 + \gamma \sigma_1 + kT \ln(kT/\gamma \nu + t_p - t_1), \quad (6)$$

подставляя в которое параметры τ_0 , σ , γ , t_p , t_1 , полученные при температурах 293 и 323 К, находим величины $U_0 = 134$ кДж/моль и $\gamma = 0.7$ кДж/(моль·МПа). Значения U_0 и γ , найденные с использованием описанных выше приближений, близки между собой и практически совпадают со значениями, полученными при исследовании долговечности в режиме ползучести.

При сравнении экспериментальных данных по изучению долговечности в режиме ползучести и при постоянной скорости деформирования было обнаружено, что изменение коэффициентов U_0 и γ с температурой при испытании в режиме ползучести аналогично изменению этих же коэффициентов при растяжении с постоянной скоростью, то есть наблюдается резкое возрастание U_0 и γ в обоих случаях.

По абсолютному значению величины U_0 и γ , полученные при постоянной скорости деформирования, несколько больше, чем при определении долговечности в режиме ползучести. Это объясняется тем, что при растяжении с постоянной скоростью успевает реализоваться меньшая доля релаксационных процессов, увеличивается объем деформируемой кинетической единицы,

при этом имеет место иная картина возникновения и развития микро- и макротрещин.

РЕЗЮМЕ. Досліджено довговічність (τ) трьох-вимірної полімеру 1,2-біс(метакрилоїлоксіетиленоксі-карбонілоксі)етилену в режимах одноосового розтягнення в умовах повзучості і розтягнення з постійною швидкістю. Визначено коефіцієнти U_0 , γ та інші. Встановлено близьку збіжність значень параметрів, знайдених в обох режимах деформування зразків. Виявлено вплив температури на положення полюса прямих $\lg \tau(1/T)$.

SUMMARY. The durability (τ) of the 1,2-bis(methacryloyloxyethyleneoxycarbonyloxy)ethylene three-dimensional polymer in the regimes of single-axis extension in the conditions of the creep and the extension with constant speed deformation was investigated. Coefficients U_0 , γ and other parameters were determined; close coincidence of the values of parameters which was found in both regimes of samples deformation was established. The influence of temperature on the location pole of the straight lines $\lg \tau(1/T)$ was discovered.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН, Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфирметакрилатов. -М.: Химия, 2000.
2. Берлин А.А., Киреева С.М., Сивергин Ю.М. О морфологии, релаксационных и предельных механических свойствах полимеров олигоэфиракрилатов. -М.: ВИНТИ, 1974. -№ 1650-Деп.
3. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров на решетках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента. Решетки размерности $10^3 \rightarrow 50^3$. -М.: Альтаир, 2010. -Ч. 3.
4. Жуков С.Н., Томашевский Э.Е. // Журн. теорет. физики. -1955. -25. -С. 66.
5. Резель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // Успехи физ. наук. -1972. -106. -Вып. 2. -С. 193—228.
6. Buche F. Physical properties of Polymers. -New York; London: Inters. publ., 1962.
7. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
8. Аскадский А.А., Слонимский Г.Л. // Физика тв. тела. -1964. -6. -Вып. 3. -С. 1430.

Поступила 20.07.2012