

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

•
**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія: Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 22, випуск 3(63) 2017

Одеса
ОНУ
2017

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморов, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (*відповідальний секретар*); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (*технічний секретар*)

Закордонні члени редакційної колегії серії:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; *Bazel Yaroslav*, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; *Gucer Seref*, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; *Gulea Aurelian*, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; *Lukov Vladimir*, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; *Muratov Eugen*, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; *Nefedov Sergey*, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; *Panyushkin Viktor*, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; *Tetko Igor*, Dr, Professor, Muenchen, Germany; *Timco Grigore*, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; *Varnek Alexandre*, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідectwo про державну реєстрацію друкованого засобу інформації

Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 10 від 27 червня 2017 р.

**Відповідно до наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2017

ЗМІСТ

І. Й. Сейфулліна, Г. В. Яловський, І. М. Ракіпов, В. І. Павловський КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ СТАНУМУ(IV) З ГІДАЗЕПАМОМ ТА ПРОДУКТАМИ ЙОГО КОНДЕНСАЦІЇ З АРИЛАЛЬДЕГІДАМИ	6
О. В. Величко, К. А. Плясовська, О. А. Голіченко, О. В. Штеменко ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ СИСТЕМИ ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ- μ - КАРБОКСИЛАТОДИРЕНІЙ(III) – 1,3,5-ВЕРДАЗИЛЬНИЙ РАДИКАЛ В АЦЕТОНІТРИЛІ	16
В. В. Тарасюк, М. О. Кітайка, І. О. Соценко, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 5-БРОМ- ТА 5-ХЛОРЗАМІЩЕНИХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН- 1,2-ДІОЛА	24
А. О. Мазурик, О. О. Стрельцова, В. В. Менчук ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ІОНОГЕННИХ І НЕІОНОГЕННИХ (ТВІНИ) ПАР З ЇХ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	32
О. Ю. Марійчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ce(III) Й Ce(IV)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІВОЛЬФРАМАТІВ ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА-УІКЛІ	42
О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, А. О. Горохова РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНАТУ МАРГАНЦЮ (II)	53
І. В. Левченко, І. Б. Стратійчук, В. М. Томашик, Г. П. Маланич, А. А. Корчовий ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ InAs, InSb, GaAs ТА GaSb В ТРАВИЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ –HBr–H ₂ O	63
Н. В. Жданюк АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Cr (VI) ТА Co (II) ПАЛИГОРСЬКІТОМ, МОДИФІКОВАНИМ КАТІОННИМИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ	73
Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. І. Лига, С. В. Жильцова ТЕРМІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	82
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	91

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Сейфуллина, Г. В. Яловский, И. М. Ракипов, В. И. Павловский КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА(IV) С ГИДАЗЕПАМОМ И ПРОДУКТАМИ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ С АРИЛАЛЬДЕГИДАМИ.....	6
Е. В. Величко, Е. А. Плясовская, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ- μ-КАРБОКСИЛАТОДИРЕНИЙ(III) - 1,3,5-ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ В АЦЕТОНИТРИЛЕ	16
В. В. Тарасюк, М. А. Китайка, И. А. Соценко, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5-БРОМ- И 5-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН-1,2- ДИОЛА	24
А. А. Мазурик, Е. А. Стрельцова, В. В. Менчук ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОГЕННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ (ТВИНЫ) ПАВ ИЗ ИХ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	32
А. Ю. Марийчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радио СИНТЕЗ, ИК–СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Се(III) И Се(IV)-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ С АНИОНОМ СО СТРУКТУРОЙ ПИКОКА-УИКЛИ.....	42
О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, А. А. Горохова РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТА МАРГАНЦА (II).....	53
И. В. Левченко, И. Б. Стратийчук, В. Н. Томашик, Г. П. Маланич, А. А. Корчевой ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ InAs, InSb, GaAs И GaSb В ТРАВИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$	63
Н. В. Жданюк АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Cr (VI) И Co (II) ПАЛЫГОРСКИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАТИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	73
Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. И. Лыга, С. В. Жильцова ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО- ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	82
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	91

CONTENT

I. I. Seifullina, G. V. Yalovskiy, I. M. Rakipov, V. I. Pavlovsky COORDINATION COMPOUNDS OF TIN(IV) WITH HYDAZEPAM AND PRODUCTS OF ITS CONDENSATION WITH ARYLALDEHYDES	6
E. V. Velychko, E. A. Plyasovskaya, A. A. Golichenko, A. V. Shtemenko VOLTAMMETRIC STUDY OF THE SYSTEM CIS-TETRACHLORODI- μ - CARBOXYLATODIRHENIUM(III) – 1,3,5-TRIPHENYLVERDAZYL RADICAL IN ACETONITRILE	16
V. V. Tarasyuk, M. A. Kitayka, I. A. Sotsenko, V. V. Veduta, N. F. Fed'ko SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 5-BROM- AND 5-CHLOROSUBSTITUTED TRANS- ACENAPHTHENE-1,2-DIOLS	24
A. A. Mazuryk, E. A. Streltsova, V. V. Menchuk REGULARITIES OF EXTRACTION OF IONIC AND NONIONIC SURFACTANTS FROM THEIR BINARY AQUEOUS SOLUTIONS	32
O. Yu. Mariichak, G. M. Rozantsev, S. V. Radio SYNTHESIS, FTIR SPECTROSCOPY, AND SURFACE MICROMORPHOLOGY OF Ce(III) AND Ce(IV)-CONTAINING HETEROPOLY TUNGSTATES WITH PEACOCK–WEAKLEY STRUCTURE OF ANION	42
O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, A.A. Gorohova THE RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF MANGANESE (II) 5-METHYL-5-HEXEN-2,4-DIONATE	53
I. V. Levchenko, V. M. Tomashyk, I. B. Stratiychuk, G. P. Malanych, A. A. Korchovyi CHEMICAL DISSOLUTION InAs, InSb, GaAs AND GaSb IN THE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ ETCHING COMPOSITIONS	63
N. V. Zhdanyuk ADSORPTION OF Cr (VI) AND Co (II) BY PALYGORSKITE MODIFIED WITH CATIONIC SURFACTANTS	73
N. G. Leonova, V. M. Mykhal'chuk, R. I. Lyga, S. V. Zhyl'tsova THERMAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES OF CATIONIC POLYMERIZATION.....	82
INFORMATION FOR AUTHORS	91

І. Й. Сейфулліна¹, Г. В. Яловський¹, І. М. Ракіпов², В. І. Павловський³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, 65026 м. Одеса, Україна; e-mail: lborn@ukr.net

²Одеський національний політехнічний університет, хіміко-технологічний факультет, просп. Шевченка, 1, 65044 м. Одеса, Україна

³Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дор., 86, 65080 м. Одеса, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ СТАНУМУ(IV) З ГІДАЗЕПАМОМ ТА ПРОДУКТАМИ ЙОГО КОНДЕНСАЦІЇ З АРИЛАЛЬДЕГІДАМИ

Вперше взаємодією 2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідразида («гідазепам» – **ННу**) і тетрахлорида стануму в розчині пропан-2-ола отримано комплекс $[\text{Sn}(\text{HНu})\text{Cl}_4]$ (**I**). Розроблено методику темплатного синтезу координаційних сполук $[\text{Sn}(\text{HНuSI})\text{Cl}_3]$ (**II**), $[\text{Sn}(\text{HНuSINO}_2)\text{Cl}_3]$ (**III**), $[\text{Sn}(\text{HНu}_2\text{Nf})\text{Cl}_3]$ (**IV**), $[\text{Sn}(\text{HНu}_2\text{NfBr})\text{Cl}_3]$ (**V**) в системах **ННу**–(**HSI**, **HSINO₂**, **H₂Nf**, **H₂NfBr**)–**SnCl₄**–пропан-2-ол, де **HSI** – 2-гідроксибенз-, **HSINO₂** – 2-гідрокси-5-нітробенз-, **H₂Nf** – 1-гідрокси-2-нафт-, **H₂NfBr** – 4-бром-1-гідрокси-2-нафт-альдегіди. Склад та будову всіх одержаних сполук підтверджено сукупністю методів дослідження: елементний аналіз, електропровідність, мас-спектрометрія, ІЧ спектроскопія, термогравіметрія. В усіх комплексах реалізується октаедричний поліедр типовий для стануму(IV) сформований: чотирма атомами хлору, атомом нітрогену гідразидної аміногрупи і атомом оксигену карбонільної групи ліганду в **I**; трьома атомами хлору, азотинітим атомом нітрогену і двома атомами оксигену карбонільної і депротонованої гідроксигрупи ліганду в **II–V**.

Ключові слова: тетрахлорид стануму, гідазепам, гідазони, координаційні сполуки, темплатний синтез.

ВСТУП

В останні десятиліття успіхи координаційної хімії сприяли створенню багатьох нових високоефективних лікарських засобів на основі комплексних сполук біологічно активних металів і органічних лігандів.

Це обумовлено ефектом посилення біологічної активності останніх після їх координації до іонів деяких металів. Серед них особливе місце займають гідазиди, які служать незамінними прекурсорами в темплатних реакціях для отримання продуктів конденсації карбонільної групи альдегіда і аміногрупи гідазида (полідентатних хелатуючих гідазонів) і комплексів з ними [1–4].

Наявна в літературі інформація про особливу роль стануму(IV), його застосування в медичній практиці, а також дані щодо структур, властивостей та фармакологічної активності великого ряду комплексів, що було синтезовано вперше на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова [5–11], свідчить про те, що дослідження в цьому напрямку є дуже перспективним. Для його розвитку, в якості потенційного ліганду по відношенню до стануму(IV), нами було обрано відомий лікарський засіб «гідазепам» [12, 13] – 2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3*H*-1,4-бенздіазепін-1-іл)ацетогідразид (**ННу**) і сформульовано мету даної роботи: розробити синтетичні підходи отримання сполук стануму(IV) на основі

денного транквілізатора **ННу**, що широко застосовується в медицині, і продуктів його конденсації з 2-гідроксибенз- (**HSI**), 2-гідрокси-5-нітробенз- (**HSINO₂**), 1-гідрокси-2-нафт- (**H2Nf**), 4-бром-1-гідрокси-2-нафт- (**H2NfBr**) альдегідами. Охарактеризувати їх склад, будову та властивості набором фізико-хімічних методів аналізу. Досягнення зазначеної мети передбачало вирішення низки завдань:

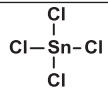
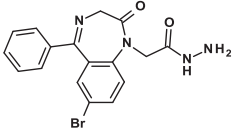
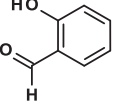
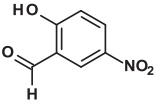
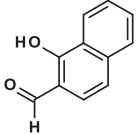
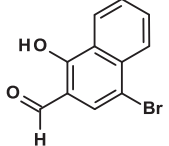
- визначити комплексоутворюючу здатність тетрахлорида стануму по відношенню до **ННу**;
- реалізувати темплатний синтез комплексів, що утворюються в системах **SnCl₄–ННу**–альдегід–пропан-2-ол;
- встановити склад, будову, фізико-хімічні властивості синтезованих комплексів **Sn(IV)** з **ННу** та продуктами його конденсації з **HSI**, **HSINO₂**, **H2Nf** та **H2NfBr** сукупністю методів: елементний аналіз, вимірювання електропровідності, мас-спектрометрія, ІЧ спектроскопія, термогравіметрія.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Деякі фізико-хімічні характеристики та скелетні структурні формули вихідних речовин представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Назва (кваліфікація)	Структурна формула	Брутто- формула	М, г/моль	t _{пл.} , °C	t _{кип.} , °C
тетрахлорид стануму (ос. ч.)		SnCl ₄	260,50 (ρ = 2,23 г/мл)	–33,0	114,1
2-(7-бром-2-оксо-5-феніл-3H-1,4-бенздіазепін-1-іл) ацетогідрозид (фарм.)		C ₁₇ H ₁₅ BrN ₄ O ₂	387,20	207	–
2-гідроксибензаль- дегід (ч.)		C ₇ H ₆ O ₂	122,12	–7	196–197
2-гідрокси-5- нітробензальдегід (ч.)		C ₇ H ₅ NO ₄	167,12	119–122	–
1-гідрокси-2- нафталальдегід (ч.)		C ₁₁ H ₈ O ₂	172,18	44–47	–
4-бром-1-гідрокси- 2-нафталальдегід (ч.)		C ₁₁ H ₇ BrO ₂	251,08	120–123	–

Методика синтезу комплексу **I**: до насиченого при $t_{\text{кип}}$ ізопропанольного розчину, що містив 0,005 моль ($V = 200$ мл) **ННу** додавали 0,005 моль (0,62 мл) SnCl_4 при постійному перемішуванні. При цьому спостерігалось забарвлення розчину в світло-жовтий колір, виділення HCl і утворення осаду. Для більшого виходу готового продукту реакційну суміш кип'ятили протягом 10 хвилин і залишали кристалізуватися. Згодом отриманий осад відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали ізопропанолом і сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постійної маси.

Попередньо для розробки методики темплатного синтезу комплексів **II–V**, що утворюються в системах SnCl_4 –**ННу**–альдегід–пропан-2-ол для кожного з них були знайдені оптимальні умови: молярні співвідношення вихідних речовин, розчинник, концентраційні і температурні, час перебігу реакції.

В результаті було встановлено, що оптимальною для отримання **II–V** є «спонтанна самозбірка»: насичений при $t_{\text{кип}}$ ізопропанольний розчин (0,001 моль **ННу**, $V = 40$ мл) змішували з еквімолярною кількістю альдегіду, доводили до кипіння і при постійному перемішуванні додавали 0,001 моль (0,13 мл) SnCl_4 . Відбувалося забарвлення розчину і миттєве утворення осаду жовтого (**II**, **IV**, **V**) або світло-жовтого (**III**) кольору. Реакційну суміш далі кип'ятили протягом 10 хвилин для більшої повноти протікання реакції. Потім її залишали охолоджуватися при $t_{\text{кімн}}$. Отриманий осад відокремлювали на фільтрі Шотта, кілька разів промивали ізопропанолом і сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постійної маси.

Очищували органічні розчинники за методиками [14].

Сполуки аналізували на галоген (сумарний вміст хлору і бром) – меркуриметрично, нітроген – за методом Дюма, станум – комплексонометричним титруванням.

ІЧ спектри поглинання ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) вихідних речовин і комплексів, таблетованих з KBr , записували на FTIR-спектрометрі Frontier фірми PerkinElmer.

Термогравіметричні дослідження проводили на Q-дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Зразок нагрівали на повітрі від 20 до 1000°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Наважка речовини 50–80 мг, тримач зразку – платиновий тигель без кришки, еталон – прожарений оксид алюмінію.

Мас-спектри FAB (бомбардування швидкими атомами) реєстрували на приладі VG 7070 (VG Analytical, Великобританія). Десорбцію іонів з поверхні рідкої матриці здійснювали пучком прискорених атомів аргону з енергією 8 кеВ. В якості матриці використовували *m*-нітробензиловий спирт, в якому попередньо розчиняли зразок.

Електропровідність 10^{-3} М розчину сполуки в ДМФА визначали за допомогою цифрового вимірювача Експерт-002, тип електроліту встановлювали згідно з таблицями [15].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержано ряд нових координаційних сполук Sn(IV) з **ННу** та продуктами його конденсації з **HSI**, **HSINO₂**, **H₂Nf** та **H₂NfBr**, визначено їх склад елементним аналізом на вміст стануму, галогенів (хлор + бром), нітрогену. За результатами електропровідності комплекси є неелектролітами в ДМФА – $\lambda < 65\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (табл. 2) [15].

Згідно з отриманими даними в комплексах реалізуються мольні співвідношення $\text{Sn} - \text{L} - \text{Cl} = 1 : 1 : 4$ (**I**) та $1 : 1 : 3$ (**II–V**), де **L** – відповідний ліганд, зокрема,

ННу в I і гідразон в II–V. Вихід продуктів в межах 60–80%. Вони являють собою кристалічні речовини, добре розчинні в ДМФА і ацетонітрилі, середньо – в етанолі.

Таблиця 2

Результати елементного аналізу та електропровідності комплексів I–V

№	Обчислено			Валовий склад	Знайдено			$\lambda(\text{ДМФА}),$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
	$\omega_{\text{Sn}}, \%$	$\omega_{\text{N}}, \%$	Hlg, шт.		$\omega_{\text{Sn}}, \%$	$\omega_{\text{N}}, \%$	Hlg, шт.	
I	18,33	8,65	5	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2\text{BrSnCl}_4$	18,1	7,8	4,8	57,0
II	16,59	7,83	4	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{BrSnCl}_3$	16,1	7,9	3,9	60,2
III	15,61	9,21	4	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5\text{BrSnCl}_3$	15,2	9,4	3,9	60,8
IV	15,51	7,32	4	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{BrSnCl}_3$	15,0	7,6	3,8	59,3
V	14,06	6,64	5	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{Br}_2\text{SnCl}_3$	13,7	6,5	4,8	63,5

Методом термогравіметрії встановлено, що термоліз комплексів починається в інтервалі 190–305°C, протікає однотипно і носить ступінчастий характер (табл. 3). На рис. 1 для прикладу представлена термогравіграма комплексу II, з якої видно, що на першій стадії спостерігається ендоефект, що переходить в екзоефект, за яким прямують ще один (V), два (II–IV) або три (I). Це пов'язано з дегідрогалогенуванням (235÷370°C) і окиснювальною термодеструкцією (470÷850°C) органічної частини молекул комплексів, яка супроводжується значним убутком маси. Кінцевим продуктом їх термолізу є SnO_2 . Слід зазначити, що його маса в 1,5–3 рази менше теоретично розрахованої, тобто, в процесі термолізу утворюються леткі станумвісні частки, що є типовим для подібних координаційних сполук стануму [16, 17].

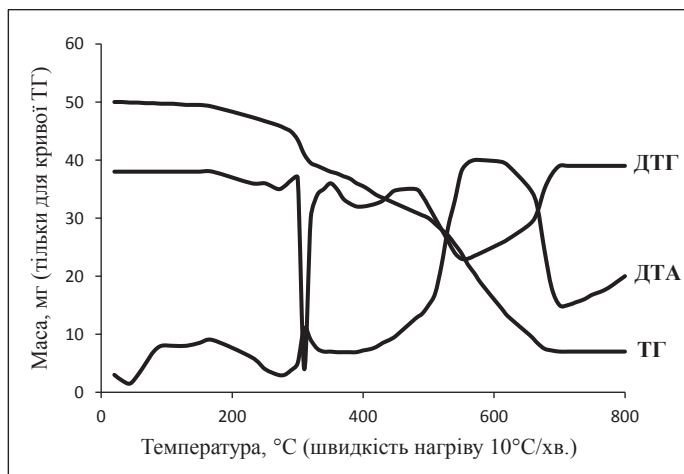


Рис. 1. Термогравіграма комплексу II – $[\text{Sn}(\text{HHySI})\text{Cl}_3]$

Таблиця 3

Результати дослідження термічної стійкості I–V

№	Температурний інтервал за ТГ, °С	T _{max} , за ДТА, °С↑↓	Δm (ТГ), %	Віднесення	ω _{SnO₂} теор. / практ., %
I	235–300 330–370 370–530 530–830	270↓ 350↑ 400↑ 700↑	12,8 11,5 30,8 37,7	–HHlg –HHlg деструкція окиснення	23,27 / 7,2
II	295–350 350–470 470–700	315↓ 395↑ 590↑	16,3 15,2 54,3	–HHlg деструкція окиснення	21,08 / 14,2
III	190–245 290–360 470–765	225↓ 315↑ 670↑	5,2 16,5 71,3	–NO ₂ –HHlg дестр. + окисн.	19,87 / 7,0
IV	305–330 380–450 515–850	310↓ 410↑ 650↑	15,7 14,7 59,9	–HHlg деструкція окиснення	19,71 / 9,7
V	305–355 510–715	320↓ 640↑	32,5 58,8	–HHlg дестр. + окисн.	17,89 / 8,7

В мас-спектрах координаційних сполук спостерігаються наступні піки різної інтенсивності: невисокої – комплексних іонів $[M-Cl]^+$, середньої – протонованих молекул $[L+H]^+$ (L – відповідний ліганд, зокрема, гідразон, що утворюється в ході темплатного синтезу II–V). Слід зазначити, що в спектрах II–V на відміну від I виявлено піки малої інтенсивності молекулярного іона комплексу (обумовлено їх більшою стійкістю), що корелює з даними елементного аналізу.

Основні напрямки фрагментації $[L+H]^+$ пов'язані з утворенням осколкових іонів, характерних для сполук бенздіазепінового ряду. Фрагментація I відбувається за схемою $[M-Cl]^+ \rightarrow [L+Sn]^+ \rightarrow [L]^+ \rightarrow [HHy-NCH_2(CO)NHNH_2]^+ \rightarrow [HHy-(CO)NCH_2(CO)NHNH_2]^+ \rightarrow [HHy-Br-(CO)NCH_2(CO)NHNH_2]^+$, а II–V – $[M]^+ \rightarrow [M-Cl]^+ \rightarrow [L]^+ \rightarrow [HHy-NCH_2(CO)NHNH_2]^+ \rightarrow [HHy-(CO)NCH_2(CO)NHNH_2]^+ \rightarrow [HHy-Br-(CO)NCH_2(CO)NHNH_2]^+$. Масові числа основних іонів та величини їх відносних інтенсивностей наведено в табл. 4.

В спектрах всіх сполук спостерігаються піки іонів m/z 520 різної інтенсивності, які, вочевидь, можна віднести до осколкових комплексних $[SnHHyCl_3-C_6H_5-O]$, оскільки співвідношення інтенсивностей ізотопних піків цих іонів свідчать про збереження в них атома броду.

На підставі даних елементного аналізу, вимірювання електропровідності, мас-спектрометрії комплексам відповідають наступні формули: $[Sn(HHy)Cl_4]$ (I), $[Sn(HHySl)Cl_3]$ (II), $[Sn(HHySiNO_2)Cl_3]$ (III), $[Sn(HHy2Nf)Cl_3]$ (IV), $[Sn(HHy2NfBr)Cl_3]$ (V).

Наявність в мас-спектрах II–V піка молекулярного іона гідразонів (L) знайшла підтвердження їх утворення в ході темплатного синтезу ІЧ спектроскопією.

Таблиця 4

Масові числа m/z та величини відносної інтенсивності I (%) піків комплексних, протонуваних і основних осколкових іонів (нормовка за *m*-нітробензиловим спиртом)

Сполука	$[M]^+$	$[M-Cl]^+$	$[L+H]^+$	m/z 299	m/z 273	m/z 192
I	–	613 (0,4)	389 (2)	299 (24)	273 (7)	192 (12)
II	715 (0,4)	680 (8)	491 (20)	299 (8)	273 (9)	192 (3)
III	760 (1,0)	724 (8)	536 (25)	299 (17)	273 (6)	192 (9)
IV	766 (0,7)	729 (9)	541 (5)	299 (14)	273 (5)	192 (7)
V	844 (1,0)	807 (5)	619 (6)	299 (9)	273 (4)	192 (4)

При аналізі ІЧ спектрів комплексів головну увагу було приділено валентним коливанням функціональних груп (ν , см^{-1}), атоми яких здатні приймати участь у формуванні координаційного поліедру стануму(IV) [16–20]:

$\nu(\text{NH}_2)_{\text{зв'яз.}} = 3320$ (**I**);

$\nu(\text{C=O})_{\text{зв'яз.}} = 1637$ (**I**), 1620ш (**II**), 1628 (**III**), 1627 (**IV**), 1624 (**V**);

$\nu(\text{C=N})_{\text{зв'яз.}} = 1595$ (**II**), 1595 (**III**), 1597ш (**IV**), 1592 (**V**);

$\nu(\text{C-O}) = 1198$ (**II**), 1196 (**III**), 1194 (**IV**), 1199 (**V**);

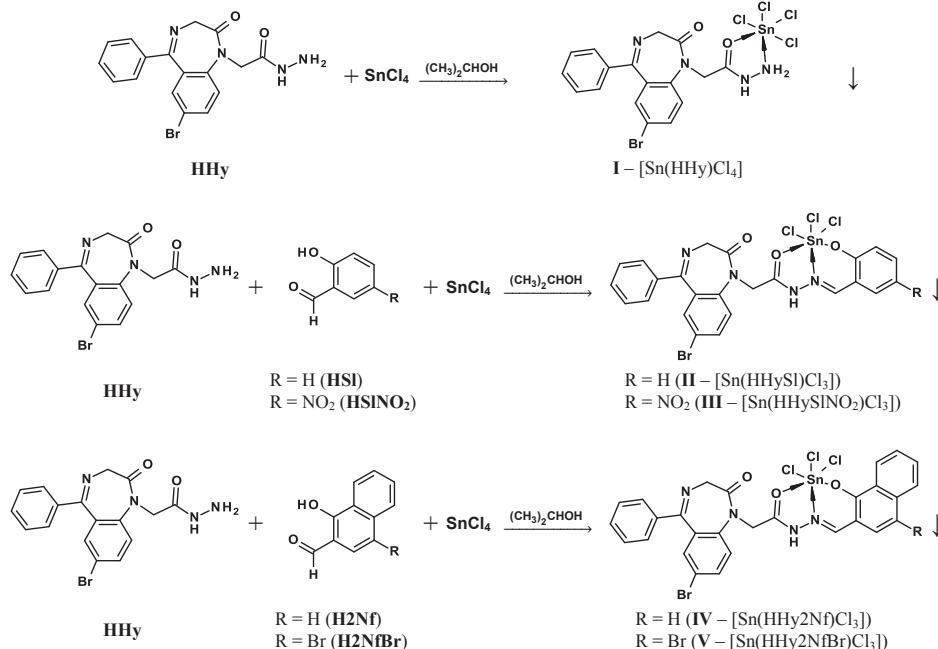
$\nu(\text{Sn-O}, \text{Sn} \leftarrow \text{O}) = -$, 549 (**I**), 577, 548 (**II**), 578, 545 (**III**), 576, 548 (**IV**), 577, 549 (**V**);

$\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N}) = 458$ (**I**), 461 (**II**), 464 (**III**), 459 (**IV**), 458 (**V**).

Наведені дані свідчать про те, що в комплексі **I** у координації беруть участь нітроген гідразидної аміногрупи та найближчий до неї карбонільний атом оксигену. В результаті відбувається замикання п'ятичленного металоциклу, що є енергетично вигідним і підтверджується появою в ІЧ спектрі **I** нових смуг поглинання [$\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{O})$, $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$], що відповідають за коливання зазначених зв'язків.

Простежується аналогія в ІЧ спектрах **II–V**: відсутність в порівнянні з **I** високочастотної смуги поглинання $\nu(\text{NH}_2)$, появи $\nu(\text{C=O})_{\text{зв'яз.}}$, $\nu(\text{C=N})_{\text{зв'яз.}}$, $\nu(\text{C-O})$, характерної для депротонованої гідроксигрупи альдегідного фрагменту молекули ліганду та $\nu(\text{Sn-O}, \text{Sn} \leftarrow \text{O})$, $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$. Це вказує на те, що гідразон в **II–V** координується однаково тридентатноциклічно в кетонній формі. Відбувається замикання двох спряжених п'яти- і шестичленного металоциклів і формування октаедричного поліедру станума складу $\{\text{SnO}_2\text{NCl}_3\}$.

Для даних комплексів запропоновано схеми реакцій їх утворення та будови, що узгоджується з раніше охарактеризованим хелатним комплексом Sn(IV) з продуктом конденсації гідазепаму і 2-гідрокси-1-нафталальдегіду, кристалічну будову якого визначено прямим методом РСА [20]:



Таким чином, використання вищенаведених систем на основі комплементарних високореакційних комплексоутворювача, який виконує роль темплату, і органічних лігандів певної стереохімічної архітектури призвело до «самозбірки» і молекулярної організації металохелатів, що утворюються.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зеленин К.Н. Физиологически активные комплексы гидразонов // Соросовск. образоват. журн. – 1996. – № 12. – С. 41–46.
2. Mitu L., Ilis M., Raman N., Imran M., Ravichandran S. Transition Metal Complexes of Isonicotinoyl-hydrazone-4-diphenylaminobenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies // Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 9. – P. 365–372. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/298175>
3. Rollas S., Kucukguzel S.G. Biological Activities of Hydrazone Derivatives // Molecules. – 2007. – N 12. – P. 1910–1939. <http://dx.doi.org/10.3390/12081910>
4. Hong M., Yin H., Zhang X., Li C., Yue C., Cheng S. Di- and tri-organotin(IV) complexes with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde 5-chloro-2-hydroxybenzoylhydrazone: Synthesis, characterization and in vitro antitumor activities // J. Organomet. Chem. – 2012. – Vol. 724. – P. 23–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorgchem.2012.10.031>
5. Varbanets L.D., Kyrychenko A.N., Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Brovarska O.S., Yaroshenko L.V., Popov L.D. Pseudomonas chlororaphis subsp. aureofaciens native and modified by complexes of Ge(IV) and Sn(IV) lipopolysaccharide antiviral activity // Biotechnol. Acta. – 2016. – Vol. 9, N 1. – P. 64–70. <http://dx.doi.org/10.15407/biotech9.01.064>
6. Булигіна Т.В., Варбанець Л.Д., Сейфулліна І.І., Шматкова Н.В. Функціональна та біологічна активність ліпополісахаридів *Pantoea agglomerans* // Мікробіолог. журн. – 2016. – Т. 78, № 3. – С. 13–25.
7. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Starikova Z.A. Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz(2-hydroxynaphth)aldehyde nicotinoylhydrazones (H₂Ns, H₂Nnf). Molecular and crystal structures of [SnCl₂(HNnf)]·2DMF // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – Vol 41, N 5. – P. 293–299. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328415050073>
8. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Сейфулліна І.Й., Галкін Б.М., Філіпова Т.О. Антимікробна активність похідних ізонікотинової кислоти та комплексів стануму (IV) на їх основі // Мікробіологія і біотехнологія. – 2012. – № 2. – С. 69–78.

9. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Зинченко О.Ю. Синтез, строение и противомикробная активность хелатов SnCl_4 с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 33–39.
10. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Александрова А.И., Полищук А.В. Комплексы [тетрахлоро-(N-4-R-бензилденсалицилоилгидразинато- N, O) олова (IV)] ($R = \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) и их противовоспалительная активность // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 16–24.
11. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И., Полищук А.А., Мазепа А.В. Образование, свойства и строение комплексов олова(IV) с ароилгидразонами 2-гидроксibenз(-1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 5–14.
12. Симонов Ю.А., Павловский В.И., Гданец М., Чумаков Ю.М., Андронати С.А. Кристаллическая и молекулярная структура гидазепама // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 3. – С. 56–59.
13. Павловський В.І., Пляшко А.В. Селективний анксиолітик Гідазепам ІС // Наука та інновації. – 2007. – Т. 3, № 4. – С. 76–77.
14. Вайсберггер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
15. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – N 7. – P. 81–122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
16. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И., Самбурский С.Э. Комплексы Sn(IV) с 2-нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)гидразонами 2-гидроксиарилальдегидов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 165–168.
17. Сейфуллина И.И., Яловский Г.В., Ракипов И.М., Павловский В.И. Координационные соединения олова(IV) с продуктами конденсации гидазепама и арилальдегидов // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 12. – С. 2027–2032.; Seifullina I.I., Yalovskiy G.V., Rakipov I.M., Pavlovsky V.I. Coordination Compounds of Tin(IV) with Products of Gidazepam and Arylaldehydes Condensation // Russ. J. Gen. Chem. – 2016. – Vol. 86, N 12. – P. 2660–2665. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216120148>
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. – 536 с.
19. Гидазепам / Под ред. С.А. Андронати. Киев: Наукова думка, 1992. – 200 с.
20. Яловский Г.В., Сейфуллина И.И., Павловский В.И., Андронати С.А., Кравцов В.Х. Молекулярная структура и свойства комплекса олова(IV) с 1-[(2-гидрокси-1-нафтил)метилгидразино]карбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бензодиазепин-2-оном // Журн. структ. химии. – 2016. – Т. 57, № 8. – С. 1778–1781. <http://dx.doi.org/10.15372/JSC20160827>; Yalovskiy G.V., Seifullina I.I., Pavlovsky V.I., Andronati S.A., Kravtsov V.Kh. Molecular structure and properties of a tin(IV) complex with 1-[(2-hydroxy-1-naphthyl)methylenehydrazino]carbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one // Russ. J. Struct. Chem. – 2016. – Vol. 57, N 8. – P. 1680–1683. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476616080278>

Стаття надійшла до редакції 31.05.2017

И. И. Сейфуллина¹, Г. В. Яловский¹, И. М. Ракипов², В. И. Павловский³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская, 2, 65026 г. Одесса, Украина; e-mail: lborn@ukr.net

²Одесский национальный политехнический университет, химико-технологический факультет, просп. Шевченко, 1, 65044 г. Одесса, Украина

³Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дор., 86, 65080 г. Одесса, Украина

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА(IV) С ГИДАЗЕПАМОМ И ПРОДУКТАМИ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ С АРИЛАЛЬДЕГИДАМИ

Впервые взаимодействием 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бензодиазепин-1-ил) ацетогидразида («гидазепам» – **ННУ**) и тетрахлорида олова в растворе пропан-2-ола получен комплекс $[\text{Sn}(\text{HHy})\text{Cl}_4]$ (**I**). Разработана методика темплатного синтеза координационных соединений $[\text{Sn}(\text{HHySi})\text{Cl}_3]$ (**II**), $[\text{Sn}(\text{HHySINO}_2)\text{Cl}_3]$ (**III**), $[\text{Sn}(\text{HHy}2\text{Nf})\text{Cl}_3]$

(IV), $[\text{Sn}(\text{HHy}2\text{NfBr})\text{Cl}_3]$ (V) в системах $\text{HHy}-(\text{HSI}, \text{HSiNO}_2, \text{H2Nf}, \text{H2NfBr})-\text{SnCl}_4$ – пропан-2-ол, где **HSI** – 2-гидроксibenз-, **HSiNO₂** – 2-гидрокси-5-нитробенз-, **H2Nf** – 1-гидрокси-2-нафт-, **H2NfBr** – 4-бром-1-гидрокси-2-нафт-альдегиды. Состав и строение всех полученных соединений подтверждены совокупностью методов исследования: элементный анализ, электропроводность, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, термогравиметрия. Во всех комплексах реализуется октаэдрический полиэдр типичный для олова(IV) сформированный: четырьмя атомами хлора, атомом азота гидразидной аминогруппы и атомом кислорода карбонильной группы лиганда в **I**; тремя атомами хлора, азометиновым атомом азота и двумя атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксигруппы лиганда в **II–V**.

Ключевые слова: тетрахлорид олова, гиазепам, гидразоны, координационные соединения, темплатный синтез.

I. I. Seifullina¹, G. V. Yalovskiy¹, I. M. Rakipov², V. I. Pavlovsky³

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya str., 2, 65026 Odessa, Ukraine; e-mail: lborn@ukr.net

²Odessa National Polytechnic University, Chemical Technologies Faculty, 1 Shevchenko avenue, 65044 Odessa, Ukraine

³The National Academy of Sciences of Ukraine, A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, 86 Lustdorskaya Doroga, 65080 Odessa, Ukraine

COORDINATION COMPOUNDS OF TIN(IV) WITH HYDAZEPAM AND PRODUCTS OF ITS CONDENSATION WITH ARYLALDEHYDES

Reaction of tin tetrachloride in a 2-propanol solution and 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide (“gidazepam”, hydazepam – **HHy**) made it possible to obtain for the first time the corresponding tin coordination compound $[\text{Sn}(\text{HHy})\text{Cl}_4]$ (**I**). A synthetic technique of the template synthesis has been developed and a novel coordination compounds $[\text{Sn}(\text{HHySI})\text{Cl}_3]$ (**II**), $[\text{Sn}(\text{HHySiNO}_2)\text{Cl}_3]$ (**III**), $[\text{Sn}(\text{HHy}2\text{Nf})\text{Cl}_3]$ (**IV**), $[\text{Sn}(\text{HHy}2\text{NfBr})\text{Cl}_3]$ (**V**) in the systems $\text{HHy}-(\text{HSI}, \text{HSiNO}_2, \text{H2Nf}, \text{H2NfBr})-\text{SnCl}_4$ –2-propanol, where **HSI** is 2-hydroxybenz-, **HSiNO₂** – 2-hydroxy-5-nitrobenz-, **H2Nf** – 1-hydroxy-2-naphth-, **H2NfBr** – 4-bromo-1-hydroxy-2-naphth-aldehydes, have been synthesized. They are crystalline substances readily soluble in DMF and acetonitrile and moderately soluble in ethanol. The composition and structure of the complexes were confirmed by a number of physicochemical methods: elemental analysis, electrical conductivity, mass spectrometry, IR spectroscopy and thermogravimetry. The measurement of the electrical conductivity of solutions of the **I–V** in DMF has shown that they all are non-electrolytes. It was found by the thermogravimetric method that the thermolysis of complexes **I–V** proceeds uniformly and is stepwise in nature. The presence of peaks of molecular ions of the corresponding hydrazones in the mass spectra of complexes **II–V** obtained by template synthesis confirmed the formation of these hydrazones and the participation in coordination to the Sn^{4+} ion in the reaction course. Tin(IV) coordination polyhedron in all complexes is the octahedron formed by: four chlorine atoms, the nitrogen atom of the hydrazide amino group and the oxygen atom of the ligand carbonyl group in **I**; three chlorine atoms, azomethine nitrogen atom and two oxygen atoms of the carbonyl and deprotonated hydroxy group of the ligand in **II–V**.

Key words: tin tetrachloride, hydazepam, hydrazones, coordination compounds, template synthesis.

REFERENCES

1. Zelenin K.N. *Fiziologicheski aktivnye komplekсы gidrazonov* [Physiologically active complexes of hydrazones]. Soros. Obrazovat. Zh., 1996, no. 12, pp. 41–46. (in Russian)
2. Mitu L., Ilis M., Raman N., Imran M., Ravichandran S. *Transition Metal Complexes of Isonicotinoyl-hydrazones-4-diphenylaminobenzaldehyde: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies*. Eur. J. Chem., 2012, vol. 9, pp. 365–372. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/298175>
3. Rollas S., Kucukguzel S.G. *Biological Activities of Hydrazone Derivatives*. Molecules, 2007, no. 12, pp. 1910–1939. <http://dx.doi.org/10.3390/12081910>
4. Hong M., Yin H., Zhang X., Li C., Yue C., Cheng S. *Di- and tri-organotin(IV) complexes with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde 5-chloro-2-hydroxybenzoylhydrazone: Synthesis, characterization and in vitro antitumor activities*. J. Organomet. Chem., 2012, vol. 724, pp. 23–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.10.031>
5. Varbanets L.D., Kyrychenko A.N., Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Brovarkaya O.S., Yaroshenko L.V., Popov L.D. *Pseudomonas chlororaphis subsp. aureofaciens native and modified by complexes of Ge(IV) and Sn(IV) lipopolysaccharide antiviral activity*. Biotechnol. Acta, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 64–70. <http://dx.doi.org/10.15407/biotech9.01.064>
6. Bulyhina T.V., Varbanets' L.D., Seifullina I.I., Shmatkova N.V. *Funktsional'na ta biologichna aktivnist' lipopolisakharydiv Pantoea agglomerans* [Functional and biological activity of *Pantoea agglomerans* lipopolysaccharides]. Mikrobiolog. Zh., 2016, vol. 78, no. 3, pp. 13–25. (in Ukrainian)
7. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Starikova Z.A. *Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz(2-hydroxynaphth)aldehyde nicotinoylhydrazones (H_2Ns , H_2Nnf). Molecular and crystal structures of $[SnCl_4(HNnf)] \cdot 2DMF$* . Russ. J. Coord. Chem., 2015, vol. 41, no. 5, pp. 293–299. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328415050073>
8. Zinchenko O.Yu., Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Galkin B.M., Filipova T.O. *Antymikrobnaya aktivnist' pokhidnykh izonikotynovoi kysloty ta kompleksiv stanumu (IV) na ikh osnovi* [Antimicrobial activity of izonicotinic acid derivatives and stannum(IV) complexes on their basis]. Mikrobiol. Biotechnol., 2012, no. 2, pp. 69–78. (in Ukrainian)
9. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Zinchenko O.Yu. *Sintez, stroenie i protivomikrobnaya aktivnost' khelatov $SnCl_4$ s piridinoilgidrazonami aromaticheskikh al'degidov* [Synthesis, structure, and antimicrobial activity of $SnCl_4$ chelates with pyridinoylhydrazones of aromatic aldehydes]. Ukr. Khim. Zh., 2013, vol. 79, no. 3, pp. 33–39. (in Russian)
10. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Aleksandrova A.I., Polishchuk A.V. *Komplekсы [tetrakhloro-(N-4-R-benziliden-salitsiloidgidrazinato- N, O) olova (IV)] (R = OCH_3 , Br, $N(CH_3)_2$) i ikh protivovospalitel'naya aktivnost'* [The complexes [tetrachlorido-(N-4-R-benzylidenesalicyloylhydrazinato- N,O) tin(IV)] (R = OCH_3 , Br, $N(CH_3)_2$) and their anti-inflammatory activity]. Visn. ONU, Khim., 2013, vol. 18, no. 2(46), pp. 16–24. (in Russian)
11. Shmatkova N.V., Yalovskiy G.V., Seifullina I.I., Polishchuk A.A., Mazepa A.V. *Obrazovanie, svoystva i stroenie kompleksov olova(IV) s aroilgidrazonami 2-gidroksibenz-(1-naft)al'degidov* [The formation, properties and composition of tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz-(1-naphth)aldehydes aroylhydrazones]. Visn. ONU, Khim., 2012, vol. 17, no. 4(44), pp. 5–14. (in Russian)
12. Simonov Yu.A., Pavlovsky V.I., Gdanets M., Chumakov Yu.M., Andronati S.A. *Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura gidazepama* [Crystal and molecular structure of gidazepam]. Ukr. Khim. Zh., 2009, vol. 75, no. 3, pp. 56–59. (in Russian)
13. Pavlovsky V.I., Ptyashko A.V. *Selektivnyy anksiolityk Gidazepam IC* [Selective anxiolytic Gidazepam IC]. Nauka ta Innovatsii, 2007, vol. 3, no. 4, pp. 76–77. (in Ukrainian)
14. Weissberger A., Proskauer E.S., *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, Riddick, J.A., Toops, E.E., Eds., New York; London: Intersci., 1955, 552 p.
15. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, no. 7, pp. 81–122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(0000\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(0000)80009-0)
16. Shmatkova N.V., Yalovskiy G.V., Seifullina I.I., Samburskii S.E. *Komplekсы Sn(IV) s 2-naftoil-(3-gidroksi-2-naftoil)gidrazonami 2-gidroksiarilal'degidov* [Tin(IV) complexes with 2-hydroxyarylaldehydes 2-naphthoyl-(3-hydroxy-2-naphthoyl)hydrazones]. Voprosy Khim. Khim. Tekhnol., 2009, no. 4, pp. 165–168. (in Russian)
17. Seifullina I.I., Yalovskiy G.V., Rakipov I.M., Pavlovsky V.I. *Coordination Compounds of Tin(IV) with Products of Gidazepam and Arylaldehydes Condensation*. Russ. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no. 12, pp. 2660–2665. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216120148>
18. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley, 1986, 484 p.
19. *Gidazepam* [Gidazepam], Andronati S.A., Ed., Kiev: Naukova Dumka, 1992, 200 p. (in Russian)
20. Yalovskiy G.V., Seifullina I.I., Pavlovsky V.I., Andronati S.A., Kravtsov V.Kh. *Molecular structure and properties of a tin(IV) complex with 1-[(2-hydroxy-1-naphthyl)methylenehydrazino]carbonylmethyl-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one*. Russ. J. Struct. Chem., 2016, vol. 57, no. 8, pp. 1680–1683. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476616080278>

УДК 546.719:54-386

Е. В. Величко¹, Е. А. Плясовская², А. А. Голиченко¹, А. В. Штеменко¹¹ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина²Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, пр. Гагарина, 72,
г. Днепр, 49005, Украина

email: lenavelichko87@gmail.com

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ-μ-КАРБОКСИЛАТОДИРЕНИЙ(III) –
1,3,5-ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

С помощью вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение кластерного соединения дирения(III) при реакции с ТФВ-радикалом в ацетонитриле. Было установлено, что взаимодействие в системе цис-Re₂(C₁₀H₁₅COO)₂Cl₄·2CH₃CN – ТФВ носит сложный характер и, наиболее вероятно, осуществляется путём переноса одного электрона на четверную связь рений-рений, тем самым снижая ее порядок.

Ключевые слова: рений, комплексные соединения, четверная связь, свободный радикал.

С момента открытия четверной связи металл-металл комплексные соединения, содержащие кластерный фрагмент Re₂⁶⁺, привлекают значительный интерес как с теоретической точки зрения, так в качестве веществ, которые при низкой токсичности проявляют различные виды биологической активности [1-4].

Исследование окислительно-восстановительных свойств кратной связи металл-металл является актуальным, так как для комплексных соединений дирения(III) доказана редокс-активация процесса взаимодействия этих соединений с ДНК в клетках опухолей [5].

В наших предыдущих работах было сделано предположение о механизме радикального действия комплексных соединений дирения(III) [6] и в работе [7] впервые было исследовано взаимодействие комплекса дирения(III) с ТФВ (1,3,5-трифенилвердазильный)-радикалом в ацетонитриле с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. На основании полученных данных [6], было подтверждено предположение о маршруте реакции производных кластера Re₂⁶⁺ со свободными радикалами, согласно которому, на первом этапе происходит координация радикала к фрагменту Re₂⁶⁺, а затем образование производного Re₂⁵⁺ с порядком связи Re-Re 3,5 и ТФВ-катиона. Однако, полученные результаты не позволяют установить какое количество электронов (один или два) переходит на δ* орбиталь четверной связи металл-металл при взаимодействии соединений дирения(III) с ТФВ-радикалом.

Для выяснения этого вопроса в данной работе проведено электрохимическое изучение системы комплексное соединение дирения(III) – ТФВ-радикал с помощью циклической вольтамперометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемое комплексное соединение дирения(III) – цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ был синтезирован по методике, описанной в работе [8], а ТФВ-радикал получен по методике [2], модифицированной авторами.

С целью детализации механизма взаимодействия координационных соединений дирения(III) и вердазильных радикалов были проведены электрохимические исследования системы ТФВ–цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в среде ацетонитрила с добавлением фонового электролита 0,05 М $LiClO_4$ [9], так как этот растворитель обладает высокой электрохимической устойчивостью в широком диапазоне потенциалов [10], полностью растворяет исходные вещества цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ и ТФВ-радикал, не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами системы.

Выбранное комплексное соединение стабильно в твердом виде, растворимо и устойчиво в ацетонитриле и содержит в своем составе кластерный фрагмент Re_2^{6+} . Электрохимическое поведение вердазильных радикалов было рассмотрено в ряде работ [11, 12] и установлено, что ТФВ-радикал способен присоединять или отдавать один электрон, превращаясь в анион или катион соответственно.

Вольтамперометрические исследования проводили в стандартной триэлектродной ячейке с платиновыми рабочим и вспомогательным электродами. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод. Источником поляризации выступал импульсный потенциостат ПИ-50-01; силу тока определяли комбинированным цифровым прибором Щ 4300; циклические кривые регистрировали с помощью потенциометра Н 307/1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении циклических вольтамперных кривых (рис. 1), снятых для чистого ацетонитрила и ацетонитрила с фоновым электролитом, было обнаружено, что добавление $LiClO_4$ в чистый растворитель приводит к появлению анодного пика при 1500 мВ (кривая II, пик 1, i_{max1}), что предположительно связано с электроокислением перхлорат-аниона [10], первой стадией которого является образование радикала: $ClO_4^- \rightarrow ClO_4^{\cdot} + e^-$.

Введение в систему $CH_3CN - 0,05$ М $LiClO_4$ ТФВ-радикала (рис. 2) приводит к появлению пика при 1200 мВ (рис 2, пик 2), и с увеличением концентрации ТФВ-радикала растет и величина этого максимума. Анодный пик, соответствующий окислению перхлорат-иона (при 1500 мВ), также возрастает с добавлением ТФВ.

Однако значение углового коэффициента линейной зависимости в координатах $lgi_{max2} - lgC(ТФВ)$ равно 0,2. Дробное значение углового коэффициента указывает на сложную природу исследуемого электрохимического процесса.

Изменение вольтамперных кривых при добавлении ТФВ-радикала может объясняться его влиянием, если предположить, что ТФВ-радикал способен легче передавать электрон на ClO_4^- , чем окисляться электрохимически. При этом, радикал может переходить в катион по схеме: $ClO_4^- + ТФВ^{\cdot} \rightarrow ClO_4^{\cdot-} + ТФВ^+$

С добавлением к фоновому электролиту только кластерного соединения дирения(III) цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$, в отсутствие ТФВ-радикала, вид вольтамперной кривой также меняется, как показано на рис. 3.

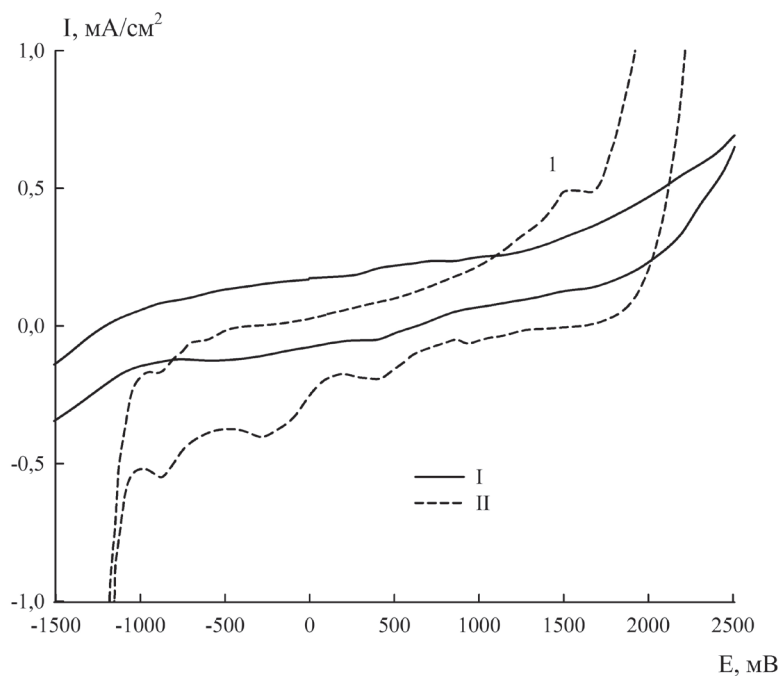


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде:
I – чистый CH_3CN ; II – $\text{CH}_3\text{CN} + 0,05 \text{ M LiClO}_4$

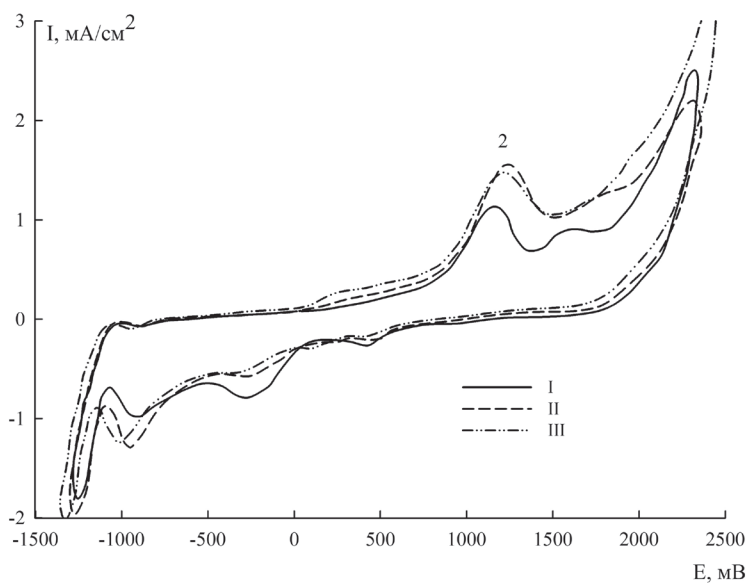


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе ТФВ-радикал- $0,05 \text{ M LiClO}_4$ - CH_3CN ,
где I – $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ТФВ-радикала; II – $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ТФВ-радикала; III – $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ТФВ-радикала;

На вольтамперограммах наблюдаются два анодных пика: при 850 (пик 3 рис. 3) и 1200 мВ (пик 2 рис. 3), высота которых очень незначительно возрастает с увеличением концентрации $цис-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в отличие от i_{max1} (рис. 3, кривые 1-3), зато они становятся более выраженными.

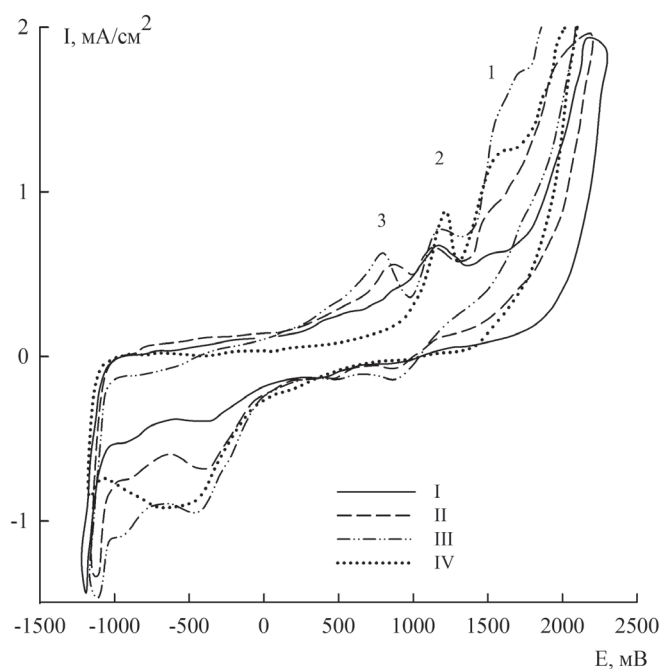


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе $цис-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN - 0,05 M LiClO_4 - CH_3CN$ при различных концентрациях $цис-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$: I – $2,5 \cdot 10^{-4} M$; II – $1 \cdot 10^{-3} M$; III – $2 \cdot 10^{-3} M$; IV – $1 \cdot 10^{-3} M$, перемешивание

При катодной развертке потенциала в данной системе расположение анодных и катодных пиков сохраняется, но катодный максимум при $-1250 V$ уменьшается почти в три раза. Вероятно, это связано с отсутствием в исследуемой системе продуктов окисления перхлорат-аниона при катодной развертке потенциала.

Как и в случае присутствия ТФВ-радикала, можно предположить химическое взаимодействие комплексного соединения дирения(III) с продуктами электроокисления перхлорат-аниона, исходя из нижеследующих рассуждений.

При сравнении вольтамперных кривых для обеих систем (рис.2, рис.3) можно видеть сходство их катодного поведения, также отметим, что зависимости $lg i_{max1} - lg C(TФВ)$ и $lg i_{max1} - lg C(Re)$ линейны и значения их угловых коэффициентов весьма близки (равны 0,36 и 0,38 соответственно). Это позволяет предположить сходство процессов, которые проходят между перхлорат-анионом и вероятным донором электронов.

Перемешивание электролита, который содержит $цис-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в растворе ацетонитрила с фоновым электролитом, при той же скорости развёртки потенциала приводит к исчезновению пика 4 (рис 3, кривая 4) и заметно-му увеличению анодного тока при 1200 мВ по сравнению с кривой 2 рис. 3.

Если бы возникновение анодного пика 3 при электроокислении кластерного фрагмента Re_2^{6+} было вызвано последовательной передачей двух электронов, перемешивание электролита не изменило бы формы вольтамперной кривой. В данном же случае можно предположить, что замедление анодного процесса после 850 мВ вызвано недостаточной скоростью отвода продуктов окисления перхлорат-иона от поверхности электрода. После накопления достаточного количества реагента, способного взаимодействовать с кластером Re_2^{6+} , процесс возобновляется.

В системе, содержащей ТФВ-радикал, подобного разделения пика 2 в анодной области не наблюдается, вероятно, в силу большей реакционной способности радикала (в сравнении с комплексным соединением рения(III)) и, следовательно, большей скорости реакции между ТФВ-радикалом и окисленным перхлорат-ионом.

Для системы с кластерным соединением дирения(III) и системы с ТФВ-радикалом зависимости $i - V^{1/2}$ носят линейный характер, что указывает на диффузионный контроль скорости электрохимических реакций. Критерий Семерано для исследованных систем составил 0,42 и 0,45 соответственно, что также свидетельствует в пользу как вышеприведенного предположения, так и предположения о сходстве данных окислительных процессов.

В системе, содержащей одновременно комплексное соединение рения(III) и ТФВ-радикал (рис. 4) в анодной области наблюдается наложение пиков при 1200 мВ, а максимум 3 практически полностью исчезает, что указывает на конкуренцию реакций допирования ClO_4^- кластером Re_2^{6+} и ТФВ-радикалом. Значение i_{max2} ближе к аналогичному в системе, содержащей только ТФВ-радикал, что подтверждает высказанное выше допущение о более высокой реакционной способности ТФВ $^{\cdot+}$ в рассматриваемых условиях.

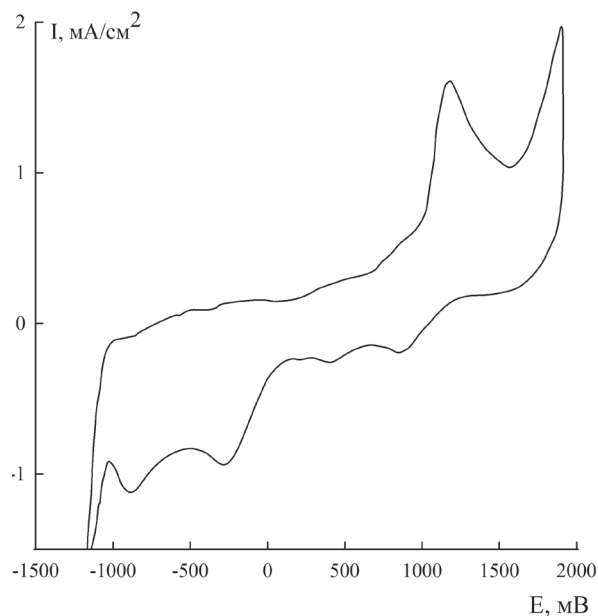


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе $\text{CH}_3\text{CN} - 0,05 \text{ M LiClO}_4 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M ТФВ} - 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M цис-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований было изучено электрохимическое поведение в среде ацетонитрила кластерного соединения дирения(III), ТФВ-радикала, а также комплексного соединения дирения(III) в присутствии стабильного свободного радикала. Было установлено, что взаимодействие в системе $cis-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ – ТФВ носит сложный характер, на что указывает расчеты порядков реакции и критерия Семерано, и наиболее вероятным является механизм взаимодействия донора электронов и кластерного соединения дирения(III) путем переноса только одного электрона на четверную связь кластерного фрагмента Re_2^{6+} , тем самым снижая ее порядок. Такой вывод подтверждает высказанное ранее предположение об образовании в результате одноэлектронного переноса Re_2^{5+} , который является стабильным лишь короткое время [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. – Springer Science and Business Media, Inc., New York, 2005. – 818 p.
2. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2006. – Vol.32, № 4. – P.242-249. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406040038>
3. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin // Dalton Trans. – 2009. – № 26. – P.5132–5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
4. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) // J. Inorg. Biochem. – 2013. – Vol.129. – P.127–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
5. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $Re_2(i-C_3H_7CO_2)_4Cl_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases // J. Inorg. Biochem. – 2015. – Vol.153. – P.114–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
6. Третьяк С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Механизм реакции взаимодействия производных кластера Re_2^{6+} с ТФВ- и GI- радикалами // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – №6 – С.92-97.
7. Величко Е.В., Плясовская Е.А., Голиченко А.А., Штеменко А.А. Взаимодействие *cis*-тетрахлороди-μ-адамантил-карбоксилата дирения(III) с 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом в ацетонитриле // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – 4(108). – С. 4–7.
8. Katritzky A.R., Belyakov S.A. A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans // Synthesis. – 1997. – №1. – P.17–19. <http://dx.doi.org/10.1055/s-1997-1516>
9. Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1974. – 440 с.
10. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. – М.: Химия, 1974. – 479 с.
11. Lipunova, G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. Verdazyls: synthesis, properties, application // Russ. Chem. Rev. – 2013. – Vol.82. – № 8. – P.701–734. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341>
12. Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals // Org. Lett. – 2007. – Vol.23. – № 9. – P.4837–4840. <http://dx.doi.org/10.1021/ol702163a>
13. Cotton F.A., Pedersen E. Magnetic and electrochemical properties of transition metal complexes with multiple metal-to-metal bonds. I. $[Re_2Cl_8]^{n-}$ and $[Tc_2Cl_8]^{n-}$ with $n=2$ and 3 // Inorg. Chemistry. – 1975. – Vol.14. – № 2. – P.383–387. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50144a034>

Стаття надійшла до редакції 13.06.2017

О. В. Величко¹, К. А. Плясовська², О. А. Голиченко¹, О. В. Штеменко¹

¹ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

²Дніпровський національний університет ім. Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
м. Дніпро, 49005, Україна

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ СИСТЕМИ ЦИС- ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ-μ-КАРБОКСИЛАТОДИРЕНІЙ(III) – 1,3,5-ВЕРДАЗИЛЬНИЙ РАДИКАЛ В АЦЕТОНІТРИЛІ

За допомогою вольтамперометрії була вивчена електрохімічна поведінка кластерної сполуки диренію(III) в реакції з ТФВ-радикалом в ацетонітрилі. Було встановлено, що взаємодія в системі $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ – ТФВ носить складний характер і, найвірогідніше, здійснюється шляхом переносу одного електрону на почверний зв'язок реній-реній, тим самим знижуючи її порядок.

Ключові слова: реній, комплексні сполуки, почверний зв'язок, вільний радикал.

E. V. Velychko¹, E. A. Plyasovskaya², A. A. Golichenko¹, A. V. Shtemenko¹

¹Ukrainian State University of Chemical Technology,
Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine

¹Oles Honchar Dnipro National University,
Gagarin Av. 72, Dnipro, 49005, Ukraine

VOLTAMMETRIC STUDY OF THE SYSTEM CIS- TETRACHLORODI-μ-CARBOXYLATODIRHENIUM(III) – 1,3,5-TRIPHENYLVERDAZYL RADICAL IN ACETONITRILE

Voltammetric study of the system consisted of cis-tetrachlorodi-μ-carboxylate dirhenium(III) and stable radical was conducted for detailization of the mechanism of interaction between the Re(III) coordination compounds with the metal-metal quadruple bond and the artificial radical. As a result of voltammetric studies, the electrochemical behavior of the cluster dirhenium(III) compound, triphenylverdazyl radical (TPV), and the mixture of the complex dirhenium(III) compound and the TPV – radical in acetonitrile were studied. It was found that the electrochemical behavior of the cluster dirhenium(III) compound $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and TPV – radical was similar in the cathode and anode regions. The selected dirhenium(III) complex and TPV interacted with the electron donor, and the TPV radical was more active than the dirhenium(III) complex under the investigated conditions. The results of calculations indicated the diffusion control of the rate of these electrochemical reactions. Positions of waves on the voltammetric curves, calculations of the reaction orders and the Semerano's criterion showed that the interaction in the $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ – TPV system was complex. Basing on the data obtained, the most probable mechanism is: the interaction of the electron donor and the cluster dirhenium(III) compound by transferring of only one electron to the quadruple bond of the Re_2^{6+} cluster fragment takes place, thereby reducing its order. Such a conclusion is confirmed the previously stated assumption about formation of a single-electron transfer of a stable for a short time particle of Re_2^{5+} in reactions with radicals.

Keywords: rhenium, complex compounds, quadruple bond, free radical.

REFERENCES

1. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*. – Springer Science and Business Media, Inc., New York, 2005. – 818 p.
2. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 252-260. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406040038>
3. Shtemenko A.V., Collyer P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. *Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin*. Dalton Trans, 2009, vol. 26, pp. 5132-5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
4. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. *Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
5. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. *Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $Re_2(i-C_3H_7CO_2)_4Cl_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases*. J. Inorg. Biochem., 2015, vol. 153, pp. 114-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
6. Tretyak S.Yu., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *The mechanism of reaction of interaction of the derivatives of the Re_2^{6+} cluster with TPV- and Gl-radicals* [Mekhanizm reaktsii vzaimodeystviya proizvodnykh klastera Re_2^{6+} s TFV- i Gl- radikalami]. Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2010, no 6, pp. 92-97. (in Russian)
7. Velichko E.V., Plyasovskaya E.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.A. *The interaction of cis-tetrachlorodi- μ -adamantylcarboxylate with 1,3,5-triphenylverdazyl radical in acetonitrile* [Vzaimodeystvie tsis-tetrakhlorodi- μ -adamantylkarboksilata direniya(III) s 1,3,5-trifenilverdazil'nyim radikalom v atsetonitrile]. Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2016, no 4(108), pp. 4-7. (in Russian)
8. Katritzky A.R., Belyakov S.A. *A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans*. Synthesis, 1997, no. 1, pp.17–19. <http://dx.doi.org/10.1055/s-1997-1516>
9. Kolotyrikin Ya.M. *Electrochemistry of metals in non-aqueous solutions* [Elektrokhimiya metallov v nevodnykh rastvorakh]. Moscow, Mir, 1974, 440 p. (in Russian)
10. Mann Ch., Barnes K. *Electrochemical reactions in non-aqueous systems* [Elektrokhimicheskie reaktsii v nevodnykh sistemakh]. Moscow, Chemistry, 1974, 479 p. (in Russian)
11. Lipunova, G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. *Verdazyls: synthesis, properties, application*. Russ. Chem. Rev., 2013, vol. 82, no 8, pp.701–734. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341>
12. Gilroy J.B., McKinnon St.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. *Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals*. Org. Lett, 2007, vol. 23, no 9, pp.4837–4840. <http://dx.doi.org/10.1021/ol702163a>
13. Cotton F.A., Pedersen E. *Magnetic and electrochemical properties of transition metal complexes with multiple metal-to-metal bonds. I. $[Re_2Cl_n]^{n-}$ and $[Tc_2Cl_n]^{n-}$ with $n=2$ and 3*. Inorg. Chemistry, 1975, vol. 14, no 2, pp.383–387. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50144a034>

УДК 547.678.2

В. В. Тарасюк, М. А. Китайка, И. А. Соценко, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько
Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, кафедра органической химии, Дворянская 2, 65082, Одесса, Украина, e-mail: vera.veduta@gmail.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5-БРОМ- И 5-ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИОЛА

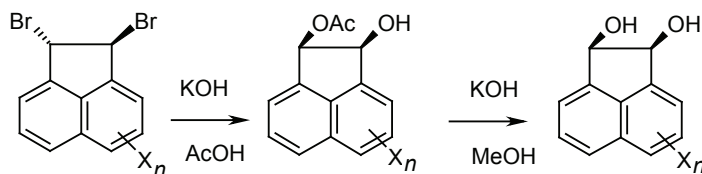
транс-5-Бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолы получены с помощью двух методов (дигидроксилированием 5-хлор- и 5-бромпроизводных аценафтилена и восстановлением 5-бромаценафтенхинона). Показано, что 5-бром- и 5-хлорпроизводные *транс*-аценафтен-1,2-диола имеют более низкие температуры плавления, смещенные в слабое поле сигналы метиновых протонов в ЯМР ^1H спектрах и раздвоение полосы валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах по сравнению с соответствующими производными *цис*-аценафтен-1,2-диола.

Ключевые слова: гидролиз, дигидроксилирование, стереоизомеры, аценафтен-1,2-диол.

ВВЕДЕНИЕ

1,2-Дигидроксипроизводные аценафтена (аценафтен-1,2-диолы) находят применение как в органическом синтезе [1], так и в качестве модельных соединений для изучения механизмов реакций [2-5]. В частности, они являются продуктами биохимического окисления аценафтена, аценафтилена и поэтому используются для моделирования биохимических процессов метаболизма этих углеводов в клетках живых организмов [2,3]. Также 1,2-диолы являются продуктами реакции гидролиза эпоксидных соединений и поэтому используются для изучения механизма раскрытия эпоксидного цикла [4,5]. На основе 1,2-аценафтендиола синтезированы макроциклические краун-эфиры [1].

Для незамещенного аценафтен-1,2-диола описаны оба диастереомера – *цис*- и *транс*-, разработаны различные методы их синтеза, в том числе и стереоселективные. Для галогензамещенных аценафтендиола известны лишь *цис*-изомеры. Общим методом их получения является ацетолит 1,2-дибромпроизводных с последующим гидролизом [6-8].

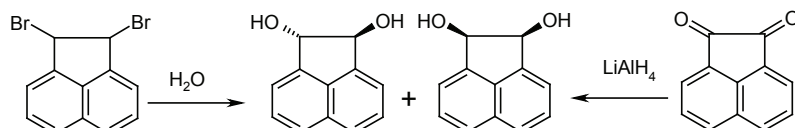


X=H, Br, Cl, F; n=1-3

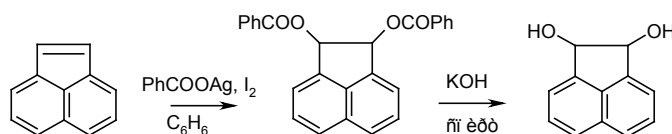
Транс-изомеры галогенпроизводных аценафтен-1,2-диола на момент начала настоящей работы описаны не были. В 2010 г. вышла статья китайских авторов Wang et al., где описано получение и свойства *транс*-(1S,2S)-5-бром-1,2-аценафтендиола, однако способ его получения нельзя назвать практичным: он состоит в биохимическом восстановлении 5-бромаценафтенхинона пекарскими дрожжами [9]. Поэтому поиск химического пути синтеза галогенпроизводных *транс*-1,2-аценафтендиола

является актуальным. Настоящая работа посвящена получению *транс*-изомеров 5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диола.

Впервые незамещенные *цис*- и *транс*-1,2-аценафтендиолы были получены при кипячении 1,2-дибромаценафтена с водой [10]. Известно также, что смесь *цис*- и *транс*-1,2-аценафтендиолов образуется при восстановлении аценафтенхинона алюмогидридом лития [11] и амальгамой натрия [12].



Индивидуальные *цис*- и *транс*-аценафтен-1,2-диолы можно также получить по реакции дигидроксирования аценафтилена по Прево-Вудворду [2, 13]:



По данным работы [2], если незамещенный аценафтилен реагирует с бензоатом серебра и йодом при комнатной температуре, наблюдается образование бензоата *цис*-аценафтен-1,2-диола. А при 80 °С образуется бензоат *транс*-аценафтен-1,2-диола. Щелочной гидролиз каждого бензоата приводит к соответствующему 1,2-аценафтендиолу.

Пользуясь различной реакционной способностью атомов галогена в ароматическом кольце и этиленовом мостике аценафтена, а также достаточной удаленностью 5 положения ароматического ядра от реакционных центров в положениях 1 и 2, мы предположили, что стереоизомерные 5-галогензамещенные 1,2-аценафтендиолы можно получить аналогично незамещенным.

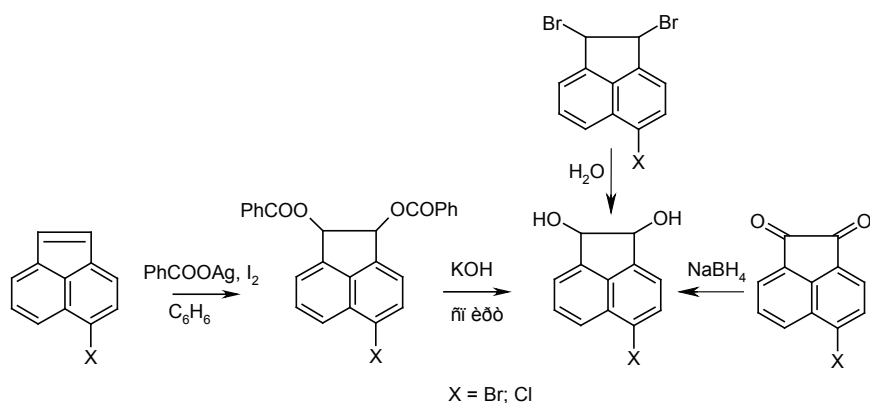
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растворители квалификации “ч” использовали без дополнительной очистки. Температуру плавления измеряли в приборе ПТП. ИК-спектры регистрировали на приборе Perkin Elmer в таблетках с KBr и NICOLET 6700 FT/IR с приставкой НПВО. ЯМР ^1H спектры регистрировали на приборе Bruker WM400 с рабочей частотой 400 МГц в растворе $\text{DMSO}-d_6$ с тетраметилсилианом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры (m/z) регистрировали на масс-спектрометре MX-1321 с прямым введением образца. Энергия ионизации 70 эВ, температура испарителя 220 °С. ТСХ делали на пластинках Silufol UV₂₅₄. Бензоат серебра получали по методу [14] и сушили в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой до постоянной массы. *транс*-1,2,5-Трибромаценафтен и 1,2-дибром-5-хлораценафтен получали фотохимическим бромированием 5-бром- и 5-хлораценафтена по методу [15, 16] соответственно. 5-Бромаценафтилен и 5-хлораценафтилен получали дебромированием 1,2,5-трибром- и 1,2-дибром-5-хлораценафтена цинком в уксусной кислоте [17]. 5-Бромаценафтенхинон получали бромированием аценафтенхинона по методу [18]. *Цис*-изомеры 5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диола получали ацетоллизом соответствующих 1,2-дибромпроизводных с последующим гидролизом по методу [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кипячения *транс*-1,2,5-трибромаценафтена и 1,2-дибром-5-хлораценафтена в воде мы получили соответствующие *цис*-1,2-диолы. Выделить из продуктов гидролиза *транс*-диолы нам не удалось. Реакцией 5-бром- и 5-хлораценафтиленов с йодом и бензоатом серебра в бензоле (при нагревании) с последующим гидролизом нами были получены смеси *цис*- и *транс*-1,2-диолов, которые удалось разделить хроматографически и выделить *транс*-изомеры 5-бром- и 5-хлор-аценафтен-1,2-диолов. Выход *транс*-диолов оказался низким (10-15%), что заставило продолжить поиски удобного метода получения *транс*-изомеров.

Такой метод мы нашли, используя реакцию восстановления 5-бромаценафтенхинона, заменив использованный в работе [11] алюмогидрид лития на более доступный и простой в обращении борогидрид натрия в изопропанол.



В результате восстановления 5-бромаценафтенхинона борогидридом натрия получили продукт с т.пл. 190-193 °С, который по R_f и по ЯМР ^1H спектру не отличался от *транс*-диола, полученного при реакции дигидроксилирования по Прево. Это говорит о том, что нами был найден метод получения *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диола без примеси *цис*-изомера. Таким образом, можно заключить, что восстановление 5-бромаценафтенхинона борогидридом натрия является наиболее удобным методом синтеза *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диола. Этот метод отличается стереоселективностью, отсутствием побочных продуктов и вследствие этого, достаточно высоким выходом.

Полученные *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолы как и ожидалось, имеют практически одинаковые масс-спектры с *цис*-изомерами, но существенно отличаются от них спектрами ЯМР ^1H , ИК и температурами плавления (см. табл. 1).

Из таблицы видно, что 5-бром- и 5-хлорпроизводные *транс*-аценафтен-1,2-диола имеют более низкие температуры плавления. Сигналы метиновых протонов H^1 и H^2 в ЯМР ^1H спектрах *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолов смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах *цис*-диолов. В ИК спектрах галогенпроизводных *транс*-диолов наблюдаются две полосы валентных колебаний ОН-групп, в то время как в ИК спектрах соответствующих *цис*-диолов наблюдается лишь одна широкая полоса.

Физико-химические свойства *цис*- и *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолов

Таблица 1

Спектр	<i>транс</i> -5-бромаценафтен-1,2-диол	<i>цис</i> -5-бромаценафтен-1,2-диол
¹ H ЯМР (400 МГц, ДМСО- <i>d</i> ₆), м.д.	7.85 (d, <i>J</i> ₆₇ = 7.7 Гц, 1H, H ⁶), 7.80 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ⁴), 7.73 (dd, <i>J</i> ₆₇ = 7.7 Гц, <i>J</i> ₇₈ = 6.7 Гц, 1H, H ⁷), 7.55 (d, <i>J</i> ₇₈ = 6.7 Гц, 1H, H ⁸), 7.37 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ³), 5.92 (t, <i>J</i> = 8 Гц, 2H, H ¹ , H ²), 5.18 (d, <i>J</i> = 6.5 Гц, 1H, OH), 5.12 (d, <i>J</i> = 6.5 Гц, 1H, OH)	7.83 (d, <i>J</i> ₆₇ = 8.3 Гц, 1H, H ⁶), 7.80 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ⁴), 7.70 (dd, <i>J</i> ₆₇ = 8.3 Гц, <i>J</i> ₇₈ = 7.2 Гц, 1H, H ⁷), 7.56 (d, <i>J</i> ₇₈ = 7.2 Гц, 1H, H ⁸), 7.4 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ³), 5.15-5.35 (m, 4H, H ¹ , H ² , 2OH)
ИК(КВГ), см ⁻¹	3226 , 2912, 1427, 1333, 1105, 777	3335, 3204 , 2921, 1434, 1330, 1105, 776
ИК(НПВО), см ⁻¹	3140 , 2893, 1424, 1325, 1293, 1101, 1040, 796, 777	3312, 3170 , 2919, 1428, 1328, 1100, 762
Масс-спектр, m/z (интенсивность, %)	266 (60), 264 (62), 248 (61), 246 (62), 235 (25), 167 (45), 139 (100), 128(60), 69 (30)	266 (60), 264 (59), 248 (62), 246 (62), 235 (25), 167 (45), 139 (100), 128 (60), 70 (25)
Т.пл., °С	180 – 181	217 – 218
Спектр	<i>транс</i> -5-хлораценафтен-1,2-диол	<i>цис</i> -5-хлораценафтен-1,2-диол
¹ H ЯМР (400 МГц, ДМСО- <i>d</i> ₆)	7.87 (d, <i>J</i> ₆₇ = 7.7 Гц, 1H, H ⁶), 7.71 (m, 2H, H ⁷ , H ⁴), 7.55 (d, <i>J</i> ₆₇ = 6.7 Гц, 1H, H ⁸), 7.43 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ³), 5.91 (t, <i>J</i> = 6,5 Гц, 2H, H ¹ , H ²), 5.18 (d, <i>J</i> = 4,5 Гц, 1H, OH), 5.12 (d, <i>J</i> = 5.5 Гц, 1H, OH)	7.89 (d, <i>J</i> ₆₇ = 8.2 Гц, 1H, H ⁶), 7.69 (dd, <i>J</i> ₆₇ = 8.2 Гц, <i>J</i> ₇₈ = 7 Гц, 1H, H ⁷), 7.60 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ⁴), 7.57 (d, <i>J</i> ₇₈ = 7 Гц, 1H, H ⁸), 7.44 (d, <i>J</i> ₃₄ = 7.3 Гц, 1H, H ³), 5.15-5.35 (m, 4H, H ¹ , H ² , 2OH)
ИК(КВГ), см ⁻¹	-	3326, 3186 , 2922, 1432, 1331, 1104, 778, 765
Т.пл., °С	176 – 177	215 – 216

МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ

Гидролиз транс-1,2,5-трибромаценафтена. К 0,98 г (0,0025 моль) *транс-1,2,5-трибромаценафтена* в колбе на 250 мл добавили 100 мл воды и кипятили с обратным холодильником 12 часов. После охлаждения отфильтровали выпавший кристаллический продукт массой 0,1 г. К смолообразному остатку в колбе добавили еще 100 мл воды и кипятили с обратным холодильником еще 10 часов. Отфильтровали выпавший после охлаждения осадок массой 0,05 г. Получили смесь *цис-* и *транс-5-бромаценафтен-1,2-диола* общей массой 0,15 г (22 %), т.пл. = 176-177 °С.

Гидролиз транс-1,2,5-трибромаценафтена при 80-85 °С. К 0,5 г (0,0013 моль) *транс-1,2,5-трибромаценафтена* прилили 50 мл воды. В колбу поместили магнитную мешалку и нагревали смесь до 80-85 °С на протяжении 10 часов. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали осушитель, упаривали растворитель до начала выпадения кристаллов. Отфильтровывали образовавшиеся бесцветные иголки *цис-5-бромаценафтен-1,2-диола* массой 0,09 г (25 %). Т.пл. 217-218 °С (этилацетат) [6].

Гидролиз транс-1,2-дибром-5-хлораценафтена. К 0,6 г (0,0017 моль) *транс-1,2-дибром-5-хлораценафтена* приливали 60 мл воды. В колбу поместили магнитную мешалку и нагревали до 80-85 °С на протяжении 10 часов. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали осушитель и упарили растворитель до начала выпадения кристаллов. Отфильтровывали образовавшиеся бесцветные иголки *цис-5-хлораценафтен-1,2-диола* массой 0,1 г (26 %). Т.пл. 215-216 °С [6].

транс-5-Бромаценафтен-1,2-диол (реакция Прево). К кипящему раствору 1,5 г (0,006 моль) бензоата серебра в 30 мл бензола добавили 0,7 г (0,003 моль) 5-бромаценафтилена и 0,77 г (0,003 моль) йода, смесь перемешивали при 80 °С на протяжении 2 часов. Полноту прохождения реакции контролировали хроматографически с помощью тонкослойной хроматографии в системе ацетон:гексан (1:4). После охлаждения реакцию смесь отфильтровали от осадка иодида серебра. Фильтрат упарили. Весь получившийся дибензоат поместили в колбу объемом 100 мл и растворили при нагревании до температуры кипения в 20 мл этанола, добавили раствор 1 г КОН в 15 мл спирта. Реакционную смесь кипятили 1,5 ч и оставили при комнатной температуре на 2 дня. Затем реакцию смесь разбавили трёхкратным количеством воды, нейтрализовали до pH=7 разбавленной соляной кислотой и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт упарили.

Продукт очищали кристаллизацией из этилацетата. Получили светло-желтые кристаллы, т.пл. 176-179 °С. Выход: 0,16 г (8 %)

Маточный раствор хроматографировали в колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь ацетон:гексан=1:5. Выделили еще 0,08 г бледно-желтого вещества с т.пл.=176-179 °С. Суммарный выход: 0,24 г (11%). С помощью препаративной ТСХ в системе ацетон-гексан (1:4) получили чистый *транс-5-бромаценафтен-1,2-диол*, Т. пл. = 180 – 181 °С.

транс-5-Хлораценафтен-1,2-диол (реакция Прево). К кипящему раствору 1,26 г (0,0055 моль) бензоата серебра в 25 мл бензола добавили 0,485 г (0,0026 моль) 5-хлораценафтилена и 0,71 г (0,0028 моль) йода, смесь перемешивали при 80 °С на протяжении 2 часов. После охлаждения реакцию смесь отфильтровали от осадка иодида серебра и упарили досуха. Выделили 1,1 г (98,8 %) дибензоата *транс-5-хлораценафтен-1,2-диола* (0,00257 моль). 1,0 г (0,0021 моль) Дибензоата растворили в 50 мл этилового спирта и прилили 0,72 г (0,013 моль) гидроксида калия в 30 мл спирта и оставили на 2 дня. Реакционную смесь кон-

центрировали до объема 30 мл и разбавили 100 мл воды. Органический продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (порциями по 30 мл, всего 180 мл). Эфирный экстракт сушили хлоридом кальция, отфильтровали и упарили. Выделили 0,5 г (97 %) сырого транс-5-хлораценафтен-1,2-диола. С помощью препаративной ТСХ в системе ацетон-гексан (1:4) получили чистый транс-5-хлораценафтен-1,2-диол, $T_{пл.} = 176 - 177^\circ\text{C}$.

Транс-5-бромаценафтен-1,2-диол (восстановление 5-бромаценафтенхинона). К раствору 0,3 г (0,0078 моль) NaBH_4 в 50 мл изопропанола в круглодонной колбе при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре добавили 1,15 г (0,0063 моль) 5-бромаценафтенхинона. Полноту протекания реакции контролировали хроматографически в системе ацетон:гексан (1:2). Через 1 ч реакционную смесь вылили в 250 мл воды и добавили 0,2 г NaOH. Выпавший осадок отфильтровали. Получили практически чистый продукт с $t_{пл.} = 183-186^\circ\text{C}$ (после кристаллизации из этилацетата $t_{пл.} 190-193^\circ\text{C}$). Выход: 0,66 г (57 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber G., Sheldrick G. M., Merz A., Dietl F. The Crystal Structure of a Complex between 2,3,11,12,1,2-acenaphtho)-18-crown-6 and Potassium Isothiocyanate // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – Vol. 90, N 1. – P. L1 – L3. doi:10.1016/S0020-1693(00)80709-4.
2. Hopkins R.P., Brooks C.J.W., Young L. Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene // *Biochem. J.* – 1962. – Vol. 82. – P. 457 – 466. <http://dx.doi.org/10.1042/bj0820457>
3. El-Bayoumy K., Hecht S.S. Identification of Mutagenic Metabolites Formed by C-Hydroxylation and Nitroreduction of 5-Nitroacenaphthene in Rat Liver // *Cancer Research.* – 1982. – Vol. 42. – P. 1243 – 1248.
4. Whalen D., Doan L., Poulose B., Friedman S., Gold A., Sangaiah R., Ramesha A.R., Sayer J.M., Jerina D.M. Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide // *Polycyclic Aromatic Compounds.* – 2000. – Vol. 21. – P. 43– 52. <http://dx.doi.org/10.1080/10406630008028522>.
5. Zhao C., Whalen D. Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-Methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide // *Chem. Res. Toxicol.* – 2006. – Vol. 19, N 2. – P. 217 – 222. <http://dx.doi.org/10.1021/tx050281u>
6. Петренко Г.П., Аникин В.Ф. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля // *Журн. орган. химии.* – 1973. – Т. 9, № 4. – С. 786 – 791.
7. Петренко Г.П., Аникин В.Ф. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. III. 3-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля // *Журн. орган. химии.* – 1974. – Т. 10, № 2. – С. 367–370.
8. Аникин В.Ф., Левандовская Т.И. 1,2-Производные аценафтилена. Синтез и свойства 4-, 3,5-, 5,6- и 3,5,6-бромопроизводных аценафтен-1,2-диола // *Журн. орган. химии.* – 1988. – Т. 24, №1. – С. 174–181.
9. Wang L., Wang X., Cui J., Ren W., Meng N., Wang J., Qian X. Preparation of chiral trans-5-substituted-acenaphthene-1,2-diols by baker's yeast-mediated reduction of 5-substituted-acenaphthylene-1,2-diones // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2010. – Vol. 21. – P. 825–830. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.04.048>
10. Graebe C., Jequier J. Notiz über Acenaphthenglycol // *Lieb. Ann.* – 1896. – Bd. 290. – S. 205–206. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18962900210>
11. Hayward L.D., Csizmadia J.G. The Conformation of 1,2-Acenaphthene Derivatives and Steric Interaction of Contiguous Nitroxy Groups // *Tetrahedron.* – 1963. – Vol. 19. – P. 2111–2121. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(63\)85026-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(63)85026-7)
12. Jack K.M., Rule H. G. Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetra-hydroacenaphthylene Glycols. Part I // *J. Chem. Soc.* – 1938. – P.188-192. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9380000188>.
13. Gunstone F.D., Morris L.J. Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward cis-Hydroxylation Procedure to Long-chain Olefinic Compounds // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 487–490. doi: 10.1039/JR9570000487
14. Физер Л., Физер М. Реагенты органического синтеза. – М: Мир, 1970. – Т. 1. – С. 102–103.
15. Петренко Г.П., Муругова А.А. Исследование в области прямого синтеза бромзамещенных аценафтена. // *Журн. орган. химии.* – 1969. – Т. 5, № 11. – С. 2023-2025.
16. Петренко Г.П., Тельнюк Е.Н. Некоторые галоидпроизводные аценафтилена. // *Журн. орган. химии.* – 1967. – Т. 3, № 2. – С.180–181.
17. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена XII. Дебромирование галогенозамещенных Е-1,2-дибромаценафтена // *Журн. орган. химии.* – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 273–275.
18. Rule H. G., Thompson S. B. Acenaphthenone and Acenaphthenequinone // *J. Chem. Soc.* – 1937. – P. 1761–1763. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9370001761>

Стаття надійшла до редакції 24.05.2017

В. В. Тарасюк, М. О. Кітайка, І. О. Соценко, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, кафедра органічної хімії,
Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна; e-mail: vera.veduta@gmail.com

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 5-БРОМ- ТА 5-ХЛОРЗАМІЩЕНИХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН-1,2-ДІОЛА

транс-5-Бром- і 5-хлораценафтен-1,2-діоли отримано за допомогою двох методів (дигідроксилюванням 5-хлор- і 5-бромаценафтилену, відновленням 5-бром-аценафтенхінону). Показано, що 5-бромо- і 5-хлоропохідні *транс*-аценафтен-1,2-діола мають нижчі температури плавлення, зміщення в слабе поле сигналів метинових протонів в ЯМР ¹H спектрах і роздвоєння смуги валентних коливань ОН-груп в ІЧ-спектрах в порівнянні з відповідними 5-галогенопохідними *цис*-аценафтена-1,2-діола.

Ключові слова: гідроліз, дигідроксилювання, стереоізомери, аценафтен-1,2-діол.

V. V. Tarasyuk, M. A. Kitayka, I. A. Sotsenko, V. V. Veduta, N. F. Fed'ko
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry, Dvoryanskaya St. 2, 65082, Odessa, Ukraine; e-mail: vera.veduta@gmail.com

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 5-BROMO- AND 5-CHLORO- DERIVATIVES OF TRANS-ACENAPHTHENE-1,2-DIOL

We carried out transformations that describe the preparation of an unsubstituted *trans*-acenaphthene-1,2-diol using 5-bromo- and 5-chloro-substituted starting materials. Thus, by the reflux of *trans*-1,2,5-tribromacenaphthene and 1,2-dibromo-5-chlorocenaphthene in water we obtained the corresponding 1,2-diols, which are considered to be *cis*-isomers by melting points and NMR ¹H-spectra. So hydrolysis of *trans*-1,2,5-tribromo- and 1,2-dibromo-5-chloroacenaphthenes leads to very moderate yields of 1,2-diols (25-26%) with undesired *cis*-stereoselectivity. By the reaction of 5-bromo- and 5-chlorocenaphthylenes with iodine and silver benzoate in benzene followed by hydrolysis, we obtained mixtures of *cis*- and *trans*-1,2-diols which were separated chromatographically and *trans*-isomers of 5-bromo- and 5-chloro-acenaphthene-1,2-diols were firstly isolated. The yield of *trans*-diols was low (10-15%), which led us to the search for a convenient method for preparation of *trans*-isomers.

We found this method using the reduction reaction of 5-bromoacenaphthenequinone, replacing the explosive and non-selective reductant lithium aluminum hydride by a more selective and easy-to-handle sodium borohydride in isopropanol. Reduction of 5-bromocenaphthenequinone with sodium borohydride leads to a substantially pure *trans*-5-bromoacenaphthene-1,2-diol in a rather high yield (57% after re-crystallization).

trans-5-Bromo- and 5-chloroacenaphthene-1,2-diols were analyzed by the complex of physical and chemical methods. It is shown that the *trans*-5-bromo- and 5-chloroacenaphthene-1,2-diols have essentially the same mass spectra with *cis* isomers, but substantially differ from them by melting points, IR and ¹H NMR spectra. Melting points of *trans*-diols are generally lower than of *cis*-diols. In IR spectra *cis*-diols have two characteristic bands of O-H groups (due to association via intramolecular and intermolecular hydrogen bonds) whereas *trans*-isomers have only one broad band (only intermolecular hydrogen bonds are possible). In ¹H NMR spectra significant differences in the region of the methyne protons at C1 and C2 are noticeable – their signals in the spectrum of the *trans*-diol are shifted to a weak field in comparison with the *cis*-isomer.

Keywords: hydrolysis, dihydroxylation, stereoisomers, acenaphthene-1,2-diol.

REFERENCES

1. Weber G., Sheldrick G.M., Merz A., Dietl F. *The Crystal Structure of a Complex between 2,3,11,12, -(Bis-1,2-acenaphtho)-18-crown-6 and Potassium Isothiocyanate*. Inorg. Chim. Acta., 1984, vol. 90, no. 1, pp. L1 – L3. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80709-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80709-4)
2. Hopkins R.P., Brooks C.J.W., Young L. *Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene*. Biochem. J., 1962, vol. 82, pp. 457-466. <http://dx.doi.org/10.1042/bj0820457>
3. El-Bayoumy K., Hecht S.S. *Identification of Mutagenic Metabolites Formed by C-Hydroxylation and Nitroreduction of 5-Nitroacenaphthene in Rat Liver*. Cancer Research, 1982, vol. 42, pp. 1243-1248.
4. Whalen D., Doan L., Poulouse B., Friedman S., Gold A., Sangaiah R., Ramesha A.R., Sayer J.M., Jerina D.M. *Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide*. Polycyclic Aromatic Compounds, 2000, vol. 21, pp. 43-52. <http://dx.doi.org/10.1080/10406630008028522>
5. Zhao C., Whalen D. *Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-Methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide*. Chem. Res. Toxicol., 2006, vol. 19, no. 2, pp. 217-222. <http://dx.doi.org/10.1021/tx050281u>
6. Petrenko G.P., Anikin V.F. *Galogenoproizvodnyye atsenafilenglikolya. II. 5-Galogenozameshchennyye atsenafilenglikolya*. J. Org. Chem. (USSR), 1973, vol. 9, no. 4, pp. 786-791 (in Russian).
7. Petrenko G.P., Anikin V.F. *Galogenoproizvodnyye atsenafilenglikolya. III. 3-Galogenzameshchennyye atsenafilenglikolya*. J. Org. Chem. (USSR), 1974, vol. 10, no. 2, pp. 367-370 (in Russian).
8. Anikin V.F., Levandovskaya T.I. *1,2-Proizvodnyye atsenafilena. Sintez i svoystva 4-, 3,5-, 5,6- i 3,5,6-bromzameshchennykh atsenafiten-1,2-diola*. J. Org. Chem. (USSR), 1988, vol. 24, no. 1, pp. 174-181 (in Russian).
9. Wang L., Wang X., Cui J., Ren W., Meng N., Wang J., Qian X. *Preparation of chiral trans-5-substituted-acenaphthene-1,2-diols by baker's yeast-mediated reduction of 5-substituted-acenaphthylene-1,2-diones*. Tetrahedron: Asymmetry, 2010, vol. 21, pp. 825-830. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.04.048>
10. Graebe C., Jequier J. *Notiz über Acenaphthenglycol*. Lieb. Ann., 1896, Bd. 290, pp. 205-206. <https://doi.org/10.1002/jlac.18962900210>
11. Hayward L.D., Csizmadia J.G. *The Conformations of 1,2-Acenaphthene Derivatives and Steric Interaction of Contiguous Nitroxy Groups*. Tetrahedron, 1963, vol. 19, pp. 2111-2121. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(63\)85026-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(63)85026-7)
12. Jack K.M., Rule H.G. *Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetrahydroacenaphthylene Glycols*. Part I. J. Chem. Soc., 1938, pp. 188-192. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9380000188>
13. Gunstone F.D., Morris L.J. *Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward cis-Hydroxylation Procedure to Long-chain Olefinic Compounds*. J. Chem. Soc., 1957, pp. 487-490. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9570000487>
14. Fizer L., Fizer M. *Reagenty organicheskogo sinteza*. Moscow, Mir, 1970, vol. 1, pp. 102-103 (in Russian).
15. Petrenko G.P., Murugova A.A. *Issledovaniye v oblasti pryamogo sinteza bromzameshchennykh atsenafilena*. J. Org. Chem. (USSR), 1969, vol. 5, no. 11, pp. 2023-2025 (in Russian).
16. Petrenko G.P., Telnyuk E.N. *Nekotoryye galoidoproizvodnyye atsenafilena*. J. Org. Chem. (USSR), 1967, vol. 3, no. 2, pp. 180-181 (in Russian).
17. Anikin V.F., Fadel M.A. *1,2-Proizvodnyye atsenafilena XII. Debromirovaniye galogenzameshchennykh E-1,2-dibromatsenafilena*. J. Org. Chem. (USSR), 1994, vol. 30, no. 2, pp. 273-275 (in Russian).
18. Rule H.G., Thompson S.B. *Acenaphthenone and Acenaphthenequinone*. J. Chem. Soc., 1937, pp. 1761-1763. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9370001761>

УДК 544.77:543.395:542.61

А. А. Мазурик, Е. А. Стрельцова, В. В. Менчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОГЕННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ (ТВИНЫ) ПАВ ИЗ ИХ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены коллоидно-химические закономерности флотационного извлечения ионогенных и неионогенных (Твины) поверхностно-активных веществ (ПАВ) из их индивидуальных и бинарных водных растворов. Показано, что Твины целесообразно извлекать из водных растворов методом пенного фракционирования во всем интервале значений pH среды, катионные и анионные ПАВ – в кислой и щелочной среде, при концентрации растворов, не превышающей 100 мг/дм³. Меняя значение pH раствора, содержащего Твины и ДДСН, Твины и ХДДП можно добиться преимущественного извлечения одного из них. Скорость извлечения неионогенного ПАВ (Твины) больше скорости извлечения ионогенных ПАВ (ДДСН, ХДДП) из индивидуальных и эквимольных бинарных растворов.

Ключевые слова: флотация, поверхностно-активное вещество, Твины, хлорид додецилпиперидиния, додецилсульфат натрия

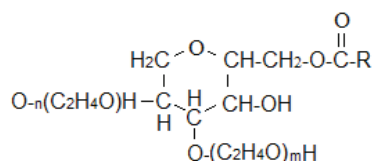
Химическими предприятиями ежегодно выбрасывается в водоемы более 100 тыс. тон поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поэтому необходимость очистки сточных вод от ПАВ очевидна [1]. Специфические свойства ПАВ вызывают серьезные затруднения при очистке сточных вод. Выбор метода очистки от того или иного вида ПАВ зависит от их химической природы и концентрации в сточных водах, от наличия в водных стоках органических и неорганических примесей. Эффективным методом для удаления из сточных вод ПАВ является флотация. Достоинством флотации является непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простота аппаратуры, селективность выделения примесей по сравнению с отстаиванием, большая скорость процесса, высокая степень очистки (95-98%), возможность регенерации удаляемых веществ [2].

Применяемые в промышленности и быту технические ПАВ обычно представляют собой сложные многокомпонентные системы. Особенностью таких систем является отличие физико-химических свойств от свойств индивидуальных ПАВ, входящих в их состав. Известны работы по флотационному выделению ПАВ из бинарных растворов, содержащих отдельные компоненты в несоизмеримых количествах, т.е. один из компонентов (ПАВ) рассматривается как примесь [3]. Исследований по флотационному выделению ПАВ, содержащихся в бинарном растворе в соизмеримых количествах, которые соответствуют реально существующим растворам, почти не проводилось [4 – 6].

Настоящая работа является продолжением наших исследований, указанных выше систем, и посвящена комплексному изучению закономерностей флотационного извлечения ионогенных и неионогенных (Твины) ПАВ из их индивидуальных и бинарных водных растворов с целью обеспечения максимально возможного извлечения ПАВ из разбавленных водных растворов и сточных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве ионогенных ПАВ использовали: анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, катионное ПАВ – хлорид додецилпиридиния (ХДДП) $[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Cl$. Выбор в качестве неионогенных ПАВ Твинов одного гомологического четного и нечетного ряда со средним числом оксиэтильных групп 20 ($n + m = 20$): Твин-20, Твин-40, Твин-80 был обусловлен их широким использованием в фармацевтической и пищевой промышленности [7]. Твины имеют следующее строение:



и содержат в своем составе по 20 оксиэтильных группировок ($m+n$) с длиной углеводородного радикала ($-R$) – $-C_{12}H_{25}$, $-C_{15}H_{31}$ и $-C_{17}H_{33}$ соответственно.

Растворы бинарных смесей ДДСН, ХДДП и Твинов получали смешиванием индивидуальных растворов ПАВ, которые готовили из препаратов фирмы “Acros Organic” марки “ч.д.а.” без дополнительной очистки на дистиллированной воде, и последующим их разбавлением. Величину pH растворов ПАВ контролировали с помощью универсального иономера АНИОН 4101 со стеклянным электродом и изменяли прибавлением растворов HCl и NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Флотационную обработку растворов индивидуальных ДДСН, ХДДП ($C_0 = 50$ мг/дм³) и их бинарных растворов с Твином (Tw-20, Tw-40, Tw-80) осуществляли на лабораторной пневматической установке, основным элементом которой была стеклянная колонка [4]. При коэффициенте надежности 0,95 погрешность результатов измерения степени флотационного извлечения ПАВ не превышала 3-5%. Объем раствора ПАВ, заливаемого в колонку, равнялся 50 см³. Время флотационной обработки ПАВ-содержащих растворов, необходимое для максимально возможного выделения индивидуальных ПАВ составляло 25-30 мин. Продолжительность флотации бинарных растворов разного состава сокращалась до 15 мин. При этом объем пенного продукта независимо от состава бинарного раствора ПАВ снижался в среднем с 10% до 3-5%. Остаточное содержание ДДСН, ХДДП и Твинов в отработанных растворах анализировали колориметрическим методом по методикам [8, 9].

Эффективность проведения процесса флотации оценивали по степени извлечения ПАВ из водных растворов (α , %) и степени перехода раствора ПАВ (β , %) в пенную фракцию:

$$\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \times 100, \quad (1) \quad \beta = [(V_0 - V)/V_0] \times 100, \quad (2)$$

где C_0 , C и V_0 , V – концентрация ПАВ в растворе и объем раствора соответственно до (C_0 , V_0) и после (C , V) флотационной обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

Исследование возможных механизмов взаимодействия Твинов с ДДСН или ХДДП в широком диапазоне значений pH среды является важным в силу того, что

очищаемые технологические водные растворы и сточные воды предприятий, содержащих ПАВ, имеют разные значения pH. Поэтому было изучено влияние pH среды (значения pH среды изменяли от 2 до 12) на извлечение исследуемых ПАВ из индивидуальных и бинарных эквимольных водных растворов.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, 2 видно, что Твины (неионогенные ПАВ) как и следовало ожидать, не являются чувствительными к изменению кислотности среды.

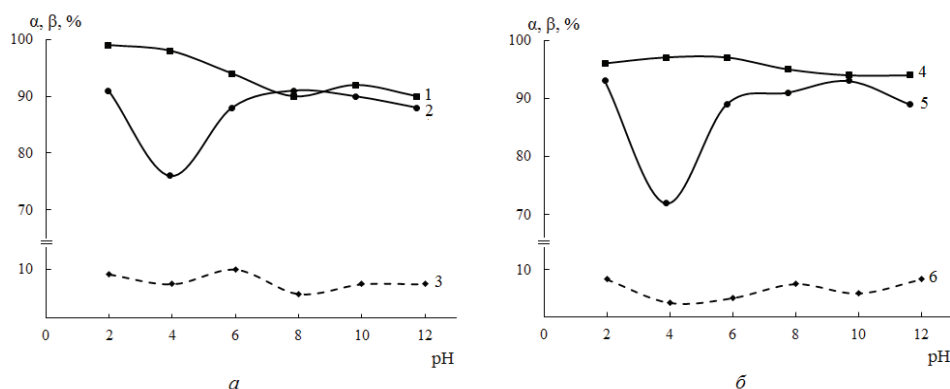


Рис. 1. Влияние pH среды на степень (α) флотационного извлечения из бинарных эквимольных растворов Твин – ДДСН: а – Твин-20 (1), ДДСН (2) и степень перехода раствора (β) в пену (3); б – Твин-80 (4), ДДСН (5) и степень перехода раствора (β) в пену (6)
Температура 20°C

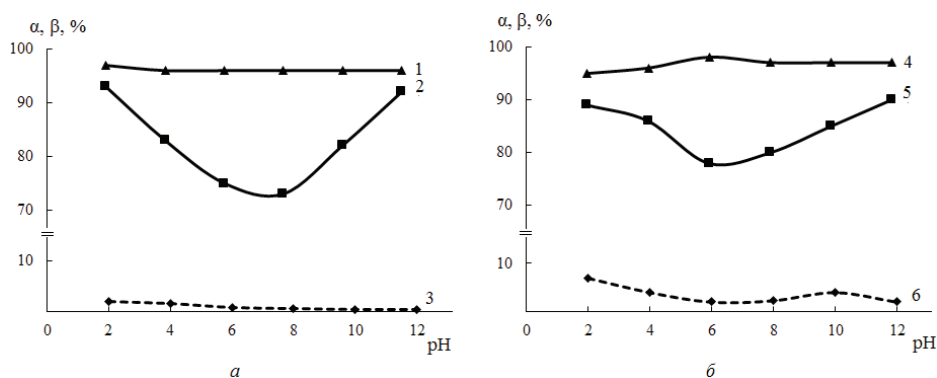


Рис. 2. Влияние pH среды на степень (α) флотационного извлечения из бинарных эквимольных растворов Твин – ХДДП: а – Твин-40 (1), ХДДП (2) и степень перехода раствора (β) в пену (3); б – Твин-80 (4), ХДДП (5) и степень перехода раствора (β) в пену (6)
Температура 20 °C

Характер изменения степени флотационного извлечения Твина-20, Твина-40, Твина-80 из бинарных водных растворов с ДДСН или ХДДП аналогичен характеру изменения степени извлечения неионогенных ПАВ из индивидуальных водных растворов от значений pH среды с одной только разницей, что извлечение неионогенных ПАВ увеличивается с учетом ошибки метода флотации во всем интервале значений pH среды и достигает 92-98 %, 95-98 %, 92-96 % (Твин-20), (Твин-40) и (Твин-80) соответственно.

Это связано с тем, что оксониевая форма существования неионогенных ПАВ в кислой среде [7] вследствие незначительного ее содержания в растворе, а также вследствие наличия в молекулах Твина длинного углеводородного радикала не влияет на их способность адсорбироваться на поверхности всплывающих пузырьков воздуха (поверхностная активность Твинов во всем диапазоне pH среды мало изменяется), а, следовательно, и на степень извлечения Твинов.

ХДДП лучше всего извлекается из бинарных водных растворов с Твинами в сильнокислой (pH 2) и сильнощелочной (pH 12) средах. Область значений pH, оптимальных для флотационного извлечения ХДДП (обеспечивающее максимальное извлечение), совпадает с областью, где максимально снижается поверхностное натяжение растворов. Минимум его флотационного извлечения наблюдается в интервале значений pH среды 6 – 8 (рис. 2 – кривые 2, 5). Степень перехода раствора в пенную фракцию для смешанных систем Твин – ХДДП несколько уменьшается при смещении значений pH среды в щелочную область на 2-5% (рис. 2 – кривые 3, 6).

При извлечении ДДСН (как соль сильного основания и сильной кислоты ДДСН не подвергается гидролизу) из индивидуальных водных растворов максимум флотационного извлечения наблюдается в кислой ($C_{12}H_{25}OSO_3H$) и щелочной ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) средах, что соответствует его максимальной поверхностной активности. Аналогичная картина происходит и при извлечении ДДСН из эквимольных бинарных водных растворов с Твинами. Однако в довольно широком диапазоне значений pH среды степень его флотационного извлечения из бинарных растворов по сравнению с извлечением из индивидуальных растворов в зависимости от значений pH увеличивается на ~15%. Минимум флотационного извлечения ДДСН наблюдается в интервале значений pH среды 3 – 5 (рис. 1 – кривые 2, 5). Это предположительно можно объяснить влиянием концентрации ионов водорода на величину адсорбционно-мицеллярного энергетического соотношения (АМЭС) ПАВ, представляющего собой отношение свободной энергии адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАВ на поверхности раствора к свободной энергии мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$):

$$\text{АМЭС} = \frac{\Delta G_{\text{адс}}^0}{\Delta G_{\text{миц}}^0} \quad (3)$$

Наибольшей флотационной активностью обладают ПАВ, АМЭС которых равно или близко к 1 [10]. При значении pH среды меньше 5 уменьшается значение АМЭС, и процесс адсорбции на границе раздела фаз раствор – воздух, обуславливающий пенообразование, а, следовательно, и флотационное извлечение ДДСН, будет термодинамически менее выгоден, чем процесс мицеллообразования, затрудняющий пенообразование. В области значений pH 5 – 12 степень флотационного извлечения практически постоянна (здесь АМЭС близко к 1).

В эквимольных бинарных растворах Твин – ДДСН при любых значениях рН среды в пенную фракцию переходит преимущественно то ПАВ, которое имеет большую поверхностную активность (рис. 1, табл. 1). В бинарном растворе Твин-20 – ДДСН в интервале значений рН 2 – 6 пенная фракция содержит больше Твина-20, чем ДДСН, а в интервале значений рН 8 – 10 – ДДСН. При значении рН 12 пенная фракция, образующаяся в процессе флотационной обработки бинарных растворов Твина-20 и ДДСН с эквимольным соотношением компонентов, содержит одинаковое количество Твина-20 и ДДСН. Другими словами, в последнем случае флотационная обработка бинарных растворов приводит к образованию эквимольной по ПАВ пенной фракции и разделение Твина и ДДСН не происходит. В бинарных же растворах Твин-80 – ДДСН во всем интервале значений рН среды пенная фракция обогащена Твином-80.

Таблица 1

Влияние значений рН среды на величину коэффициента флотационного разделения Твина и ДДСН из их бинарных растворов

рН	К	
	Твин-20 – ДДСН	Твин-80 – ДДСН
2	5,1	1,5
4	7,9	6,6
6	1,1	2,4
8	0,5	1,9
10	0,7	1,4
12	1,0	3,0

Меняя значение рН раствора, содержащего Твины (Твин-20, Твин-80) и ДДСН, можно добиться преимущественного выделения одного из них – Твина. Сказанное подтверждает рис. 1 и табл. 1, из которых следует, что пенная фракция растворов, содержащих Твины и ДДСН, при рН 4 обогащена Твином-20 в случае бинарных растворов Твин-20 – ДДСН и Твином-80 в случае бинарных растворов Твин-80 – ДДСН.

Механизм взаимодействия Твинов с ДДСН достаточно сложный. Можно предположить, что в кислой среде возможна координация протонированной полиоксиэтиленовой цепи около додецилсульфат-иона. В области нейтральных значений рН среды протонизация полиоксиэтиленовой цепи мала и соответственно, исключена в щелочной среде. Наиболее вероятный механизм взаимодействия в нейтральной, слабощелочной и щелочной (рН 7 – 11) средах заключается в ассоциации неионогенными ПАВ противоионов анионного ПАВ – ионов натрия. Оксиэтильные цепи неионогенных ПАВ имеют незамкнутую линейную структуру, обладают большой гибкостью и поэтому могут обворачивать катионы натрия, образуя при диссоциации додецилсульфата натрия, Твины как бы превращаются в ассоциированные катионные ПАВ, которые способны к электростатическому взаимодействию с анионными ПАВ (с додецилсульфат- ионами) [11]. Наличие у

неионогенных ПАВ (Твин-20, Твин-80) двух оксиэтильных цепей, суммарная длина которых равна 20, способствует большему их взаимодействию с ДДСН и соответственно каждая молекула Твина может взаимодействовать не с одним, а с двумя додецилсульфат-ионами. Такое взаимодействие сводится как к образованию водородной связи между полярными группами, гидрофобного взаимодействия, обусловленного неполярными фрагментами ПАВ, так и к образованию поверхностно-активных по сравнению с индивидуальными компонентами «комплексов» $[\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]^+$ и $[\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]^+$ (при условии, что $n+m=20$).

При выборе оптимальных технологических параметров проведения флотации ПАВ необходимо также учитывать кинетику процесса [12 – 14].

Проведенное формальное изучение кинетики флотационного извлечения Твинов и ДДСН из бинарных растворов (рис. 3) показало, что при незначительном изменении поверхностного натяжения кинетика процесса описывается уравнением, аналогичным уравнению химической реакции первого порядка [15, 16]:

$$\lg(a - \alpha) = \lg a - \frac{K}{2,3} t, \quad (4)$$

где α – количество ПАВ (%), флотируемого за время t ; a – максимальное (при данных условиях опытов) количество ПАВ (%), переходящее в пену; K – константа скорости процесса.

Уравнение (4) позволяет графически определить величину константы скорости, которая является одной из характеристик флотационного извлечения ПАВ. Значения констант скорости флотации Твинов, ДДСН, ХДДП из смешанных водных растворов достаточно велики и зависят как от природы ионогенного ПАВ, так и от строения Твина (табл. 2, 3).

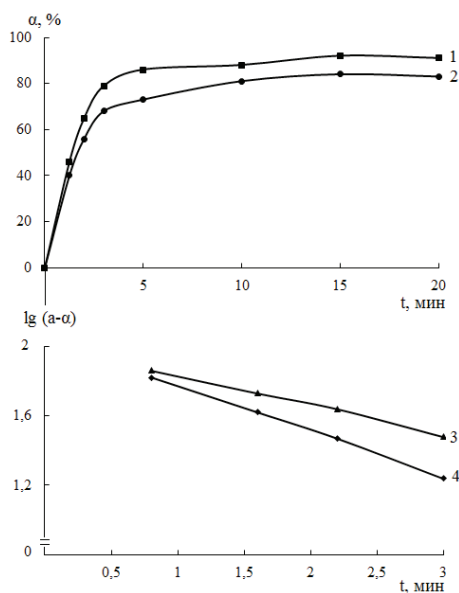


Рис. 3. Кинетика флотационного извлечения Твин-20 (1,4) и ДДСН (2,3) из бинарного эквимолярного раствора. Температура, 20 °С, pH раствора 5,6

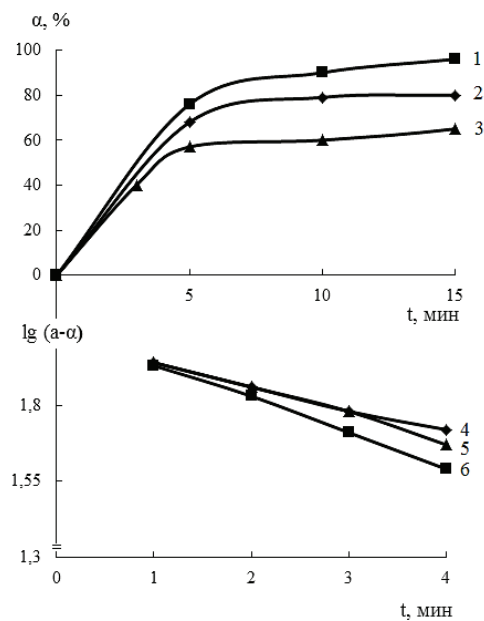


Рис. 4. Кинетика флотационного извлечения ХДДП из индивидуального раствора (3, 4); Твина-40 (1, 6) и ХДДП (2, 5) из бинарного раствора
Температура, 20 °С, рН раствора 6

Таблица 2

Значения констант скорости процесса флотационного извлечения Твинов и ДДСН из бинарных эквимольных растворов

	ДДСН	Твин-20 – ДДСН		Твин-40 – ДДСН		Твин-80 – ДДСН	
		Твин-20	ДДСН	Твин-40	ДДСН	Твин-80	ДДСН
$K \cdot 10^1, \text{мин}^{-1}$	1,25	7,5	4,78	9,1	4,7	9,6	6

Время, необходимое для максимального извлечения Твинов и ДДСН из бинарного раствора сокращается по сравнению с индивидуальными растворами и составляет $\approx 2-3$ мин, а для извлечения Твинов и ХДДП из их бинарного раствора – 5-7 мин при скорости подачи воздуха $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$.

Таблица 3

Значения констант скорости процесса флотационного извлечения Твинов и ХДДП из бинарных эквимольных растворов

	ХДДП	Твин-40 – ХДДП		Твин-80 – ХДДП	
		Твин-40	ХДДП	Твин-80	ХДДП
$K \cdot 10^1, \text{мин}^{-1}$	1,7	5,6	2,1	8,7	5,2

Скорость извлечения неионогенных ПАВ (Твины) больше скорости извлечения ионогенных ПАВ (ДДСН, ХДДП) как из индивидуальных, так и из бинарных растворов. Скорость извлечения катионного ПАВ (ХДДП) больше, чем скорость извлечения анионного ПАВ (ДДСН) из индивидуальных растворов. Разница существует и в скоростях флотационного извлечения ПАВ одного типа (как катионного, так и анионного), которая зависит от их химического строения [15, 16]. Значения констант скорости флотации увеличиваются в $\approx 3,5 - 5$ раза для ДДСН при извлечении их из бинарных растворов Твин – ДДСН по сравнению с извлечением из индивидуальных растворов; в $\approx 1,5 - 3$ раза для ХДДП при извлечении их из бинарных растворов Твин – ХДДП.

Таким образом, изучение коллоидно-химических закономерностей процесса извлечения исследуемых ПАВ из индивидуальных и эквимольных бинарных растворов показало, что Твины целесообразно извлекать из водных растворов методом пенного фракционирования во всем интервале значений pH среды, катионные и анионные ПАВ – в кислой и щелочной среде, при концентрации растворов, не превышающей 100 мг/дм^3 . Меняя значение pH раствора, содержащего Твины и ДДСН, Твины и ХДДП можно добиться преимущественного извлечения одного из них. Скорость извлечения неионогенных ПАВ (Твины) больше скорости извлечения ионогенных ПАВ (ДДСН, ХДДП) из индивидуальных и эквимольных бинарных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдин А.А. Химическое загрязнение природных вод // Мир химии. – 2004. – № 9. – С. 23.
2. Свиридов В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф. Физико-химические основы процессов микрофлотации. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГЛТУ; ГОУ ВПО УГЛТУ, 2006. – 578 с.
3. Швердяев О.Н., Белов П.С., Шнитов А.М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы / Под ред. д.т.н., проф. П. С. Белова. – М.: Изд-во ВЗПИ. – 1992. – 171 с.
4. Стрельцова Е.А., Гросул А.А., Воловач О.В. Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 34-41.
5. Стрельцова Е.А., Воловач О.В., Гросул А.О. Спосіб очистки води від іоногенних поверхнево-активних речовин // Винахідник і раціоналізатор. – 2015. – № 4. – С. 22-25.
6. Стрельцова Е.А., Гросул А.А., Попова И.В. Спосіб очищення води від сумішей неіоногенної та аніонної поверхнево-активних речовин // Патент на винахід №111787 від 10.06.2016 р. (Бюл. № 11).
7. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 250 с.
8. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 11, № 5. – С. 907- 910.
9. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
10. Стрельцова Е.А. Физико-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ: Дис.... докт. хим. наук: 02.00.23. – Одесса, 1997. – 434 с.
11. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1991. – С. 60-82.
12. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – К.: Наукова думка, 1978. – 176 с.
13. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
14. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / Одес. держ. ун-т. – Одеса: Астропринт, 1997. – 140 с.
15. Стрельцова Е.А., Хромышева Е.А. Флотационное выделение пеназолина из водных растворов и сточных вод // Вопр. химии и хим. технол. – 2000. – № 1. – С. 233-235.
16. Стрельцова Е.А., Хромышева Е.А. Флотационное выделение катионных ПАВ // Химия и технол. воды. – 2000. – Т. 22, № 3. – С. 259-267.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2017

А. О. Мазурик, О. О. Стрельцова, В. В. Менчук
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ІОНОГЕННИХ І НЕІОНОГЕННИХ (ТВІНИ) ПАР З ЇХ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Вивчені закономірності флотаційного вилучення іоногенних і неіоногенних (Твіни) поверхнево-активних речовин (ПАР) з їх індивідуальних і бінарних водних розчинів. Показано, що Твіни доцільно вилучати з водних розчинів методом пінного фракціонування у всьому інтервалі значень рН середовища, катіонні та аніонні ПАР – в кислому та лужному середовищі, при концентрації розчинів, яка не перевищує 100 мг/дм³. Змінюючи значення рН розчину, що містять Твіни і ДДСН, Твіни і ХДДП можна досягти переважного вилучення одного з них. Швидкість вилучення неіоногенних ПАР (Твіни) більша за швидкість вилучення іоногенних ПАР (ДДСН, ХДДП) з індивідуальних та еквімолярних бінарних розчинів.

Ключові слова: флотація, поверхнево-активна речовина, Твіни, хлорид додецил-піридинію, додецилсульфат натрію

A. A. Mazuryk, E. A. Streltsova, V. V. Menchuk
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal
Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

REGULARITIES OF EXTRACTION OF IONIC AND NONIONIC SURFACTANTS FROM THEIR BINARY AQUEOUS SOLUTIONS

The regularities of the flotation extraction of ionic surfactants – sodium dodecyl sulfate; Dodecylpyridinium chloride and nonionic surfactants – Twins (Tween-20, Tween-40, Tween-80) from their binary equimolar aqueous solutions under conditions of varying the acidity of the medium from 2 to 12 have been experimentally studied. Possible mechanisms for the interaction of surfactants of various types in a wide range of pH values of the medium are proposed. Studies have shown that Twins are not sensitive to a change in the acidity of the medium, their extraction from binary solutions with sodium dodecyl sulfate and Dodecylpyridinium chloride increases over the entire pH range of the medium and reaches 92-98%. Dodecylpyridinium chloride is best extracted from binary aqueous solutions with Twins in strong acid (pH 2) and strong alkaline (pH 12) media. In a wide range of pH values of the medium, the degree of flotation extraction of sodium dodecyl sulfate from binary solutions is increased by about 15% as compared to its extraction from an individual solution. The maximum of flotation extraction of sodium dodecyl sulfate from both individual and equimolar binary aqueous solutions with Twins is observed in acidic (pH 7) and alkaline (pH 7-10) media. The coefficient of flotation separation for binary solutions of Tween-sodium dodecyl sulfate is calculated, it which shows exactly how the surfactant is enriched with a foam fraction at a certain pH value. The formal study of the kinetics of flotation extraction of surfactants allowed to calculate the rate constant of the process and to establish the optimal flotation time. The time required for the maximum extraction of Twins and sodium dodecyl sulfate from the binary solution has reduced in comparison with individual solutions and it is about 2-3 minutes, and for extraction of Twins and Dodecylpyridinium chloride from their binary solution it is 5-7 minutes. The values of the rate constants of flotation are increased

by 2-5 times for Twins, 3,5-5 times for sodium dodecyl sulfate when they are extracted from binary solutions of Tween- sodium dodecyl sulfate as compared to extraction from individual solutions; $\approx 1,5 - 3$ times for Twins and $1,5 - 3$ times for Dodecylpyridinium chloride when they are extracted from binary solutions of Twin – Dodecylpyridinium chloride. The obtained results can be used in the selection of optimal technological parameters for flotation of ionic and non-ionic surfactants.

Keywords: flotation, surfactant, Twins, Dodecylpyridinium chloride, sodium dodecyl sulfate

REFERENCES

1. Boldin A.A. *Himicheskoe zagryaznenie prirodnih vod* Mir himii, 2004, no 9, pp. 23. (in Russian)
2. Sviridov V.V., Sviridov A.V., Nikiforov A.F. *Fiziko-himicheskie osnovy processov mikroflotaci*. Ekaterinburg: GOU VPO UGLTU: GOU VPO UGLTU, 2006, 578 p. (in Russian)
3. Sheverdjajev O.N., Belov P.S., Shnitov A.M. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva. Svojstva, tehnologija, primenenie, jekologicheskie problem*. Pod red. d.t.n., prof. P.S. Belova. Moscow. Izd-vo VZPI, 1992, 171 p. (in Russian)
4. Streltsova E.A., Grosul A.A., Voljuvach O.V. *Intensifikacija flotacionnogo izvlechenija neionogennyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol.17, no. 4, pp. 34-41. (in Ukrainian)
5. Streltsova E.A., Voljuvach O.V., Grosul A.A. *Sposib ochistki vodi vid ionogennyh poverhnevo-aktivnyh rechovin*. Vinahidnik i racionalizator, 2015, no 4, pp. 22-25.
6. Streltsova E.A., Grosul A.A., Popova I.V. *Sposib ochishhennja vodi vid sumishej neionogennoi ta anionnoi poverhnevo-aktivnyh rechovin* Patent na vinahid № 111787 vid 10.06.2016 r. Bjul. № 11. (in Ukrainian)
7. Savvin S.B. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva*. Moscov. Nauka, 1991, 250 p. (in Russian)
8. Shtykov S.N., Sumina E.G., Chernova R.K., Lemeschkina N.V. *Novyj jekspressnyj metod razdel'nogo opredelenija neionnyh i anionnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv v stochnyh vodah*. Zhurn. analit. himii., 1985, vol. 11, no 5, pp. 907. (in Russian)
9. Lur'e Ju.Ju. *Unificirovannye metody analiza vod*. Moscow. Himija, 1973, 376 p. (in Russian)
10. Streltsova E.A. *Fiziko-himicheskie osnovy flotacionnogo vydelenija ionogennyh PAV*. Dis....dok. him. nauk: 02.00.23. Odessa, 1997, 434 p. (in Russian)
11. Pletnev M.Ju. *Micelloobrazovanie i specificheskie vzaimodejstija v vodnyh rastvorah smesej PAV*. Uspehi kolloidnoj himii. Leningrad. Himija, 1991, pp. 60-82. (in Russian)
12. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. *Fiziko-himicheskie osnovy izvlechenija poverhnostno-aktivnyh veshhestv iz vodnyh rastvorov i stochnyh vod*. Kiev. Naukova dumka, 1978, 176p. (in Russian)
13. Pushkarev V.V., Trofimov D.I. *Fiziko-himicheskie osobennosti ochistki stochnyh vod ot PAV*. Moscow. Himija, 1975, 144 p. (in Russian)
14. Streltsova O.O. *Fiziko-himichni osnovi procesu flotacijnogo vidilennja ionogennyh poverhnevo-aktivnyh rechovin iz vodnih rozchiniv ta stichnih vod*. Odes. derzh. un-t. Odesa. Astroprint, 1997, 140 p. (in Russian)
15. Streltsova E.A., Hromysheva E.A. *Flotacionnoe vydelenie penazolina iz vodnyh rastvorov i stochnyh vod*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2000, no 1, pp. 233-235. (in Russian)
16. Streltsova E.A., Hromysheva E.A. *Flotacionnoe vydelenie kationnyh PAV* Himija i tehnologiya vody, 2000, vol. 22, no 3, pp. 259-267. (in Russian)

УДК 546(786+655.3+655.4):546.05:543.427.34

А. Ю. Марийчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радио

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, химический факультет,
кафедра неорганической и аналитической химии,
ул. 600-летия, 21-215А, г. Винница 21021, Украина

СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ce(III) И Ce(IV)-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ С АНИОНОМ СО СТРУКТУРОЙ ПИКОКА-УИКЛИ

Определены различия в условиях синтеза гетерополисоединений $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ из подкисленного водного раствора вольфрамата натрия. Методом ИК-спектроскопии установлена принадлежность анионов в составе солей к структуре Пикока–Уикли и показано, что в случае присутствия Ce(IV) наблюдается смещение ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в структуре $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ по сравнению с $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность полученных солей и показаны различия в микроморфологии и размере частиц $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($d = 200\text{--}400\text{ нм}$) и $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($d < 2.5\text{ мкм}$).

Ключевые слова: гетерополианион, вольфрамат, церий, микроморфология, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент известны две методики синтеза гетерополидекавольфрамолантанидатов(III). Первая предложена в 1971 году Peacock R.D. и Weakley T.J.R. [1], именем которых и назван гетерополианион $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Она заключается в подкислении раствора Na_2WO_4 уксусной кислотой до pH 7.0–7.2 и добавлении растворов нитратов либо хлоридов лантанидов при $t=90^\circ\text{C}$ при тщательном перемешивании. При этом получение кристаллического осадка происходит либо при медленной кристаллизации при комнатной температуре, либо при охлаждении раствора до 5°C . При этом во многих случаях получаемые по данной методике соли оказываются кислыми – $\text{M}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Cs}, \text{CH}_3\text{N}_3$; $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$; $n=8\text{--}17$) [1], $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [2]. Другая методика разработана по итогам исследования равновесий в системах $\text{Ln}^{3+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+\text{--}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Nd}$) [3–4] и заключается в создании в растворе необходимого pH введением ацетатного буферного раствора и добавлением нитрата таллия. По данной методике удавалось целенаправленно выделять соли с необходимым числом протонов $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n=2\text{--}4$; $m=7\text{--}9$) [3] и $\text{Tl}_{(9-n)}\text{H}_n[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot k\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\text{--}3$, $k=7, 11$) [4].

Данная работа продолжает исследования [5–6] по установлению оптимальных условий синтеза гетерополисоединений с анионом со структурой Пикока–Уикли и представляет итоги получения и исследования свойств $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Установленные в работе различия в проведении синтеза позволяют выделять соли как с ионами Ce(III), так и с Ce(IV) в качестве гетероатома.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные вещества. Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ($C_w = 0.5190$ моль/л) готовили растворением $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде. Раствор азотной кислоты ($C = 0.4545$ моль/л) готовили из концентрированной HNO_3 (х.ч., $w = 63\%$). Точные концентрации вольфрамата натрия устанавливали гравиметрически (в форме WO_3 , $\delta = 0.5\%$), а HNO_3 – титрованием навески перекристаллизованного декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный; $\delta = 0.5\%$) по методикам, использованным в предыдущих работах [5–6]. Раствор хлорида церия(III) CeCl_3 ($C = 0.09874$ моль/л) готовили растворением $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию церия(III) устанавливали прямым комплексонометрическим титрованием ($\delta = 0.8\%$) раствором трилона Б (ч.д.а.) в ацетатном буферном растворе с pH 6.0 (236.5 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), 1 фиксанал CH_3COOH в 1 л раствора) (индикатор ксиленоловый оранжевый) [7]. Для выделения гетерополидекавольфрамоцерата(III) натрия использовали ацетон $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (ч.д.а.).

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Определение содержания натрия(I) в солях ($\delta = 1.5\%$) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн–3» в пламени ацетилен–воздух ($\lambda = 589.6$ нм), используя в качестве источника резонансного излучения высокочастотную безэлектродную лампу ВСБ–2 (сила тока $I = 70$ мА).

ИК-спектроскопический анализ. Для идентификации аниона в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры воздушно–сухих образцов записывали на ИК–Фурье–спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin–Elmer) в области волновых чисел $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Для этого навески образцов 0.0030 г перетирали с 0.6000 г кристаллического KBr (ос.ч.) и спрессовывали в тонкие диски.

Микроскопический анализ. Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490LV (JEOL). Съемка поверхности порошков $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ проводилась для воздушно–сухих образцов, нанесенных на токопроводящий графитовый скотч в режиме обратно рассеянных электронов (BEC) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученной соли. Использование графита улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Методика синтеза. Получение $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом. К 53.00 мл дистиллированной воды при 25°C добавляли раствор Na_2WO_4 (19.27 мл, $C = 0.5190$ моль/л) и по каплям при интенсивном перемешивании приливали раствор HNO_3 (17.60 мл, $C = 0.4545$ моль/л). Далее очень медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор CeCl_3 (10.13 мл, $C = 0.09874$ моль/л). Следует отметить, что следующую порцию раствора CeCl_3 прибавляли только после исчезновения опалесценции, появлявшейся после добавления предыдущей капли. Затем добавляли 100 мл ацетона (ч.д.а.), плотно

закрывали пленкой и оставляли раствор с образовавшимся осадком горчично-желтого цвета на 3 суток при 6 °С.

Ярко-желтые кристаллы $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ получали по описанной выше методике. Основное отличие заключалось в том, что после прикапывания раствора CeCl_3 не проводили добавление ацетона, а полученный раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды.

Элементный анализ. Химический анализ выделенных солей проводили по описанной в [5–6] методике. Точные навески воздушно-сухих солей (по ~0.2000 г) разлагали смесью концентрированных HCl и HNO_3 (3:1). Содержание вольфрама(VI) определяли гравиметрически (гравиметрическая форма WO_3) при 800 °С ($\delta = 0.5\%$). Содержание церия в растворе после анализа содержания вольфрама устанавливали комплексонометрическим титрованием ($\delta = 0.8\%$), а натрия – атомно-абсорбционной спектроскопией ($\delta = 1.5\%$). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок (по 0.1500 г) воздушно-сухих образцов при 500 °С ($\delta = 0.5\%$).

Для $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ найдено (вычислено), мас. %: Na_2O – 8.4 (8.54), Ce_2O_3 – 5.1 (5.03), WO_3 – 71.1 (70.99), H_2O – 15.5 (15.45). Выход 89 %.

Для $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ найдено (вычислено), мас. %: Na_2O – 5.6 (5.75), Ce_2O_3 – 5.3 (5.32), WO_3 – 71.5 (71.67), H_2O – 17.2 (17.26). Выход 88 %.

Рентгеноспектральный микроанализ, проведенный в разных областях поверхности порошков с различной площадью (рис. 1, табл. 1), показал результат, идентичный результатам химического анализа. Мольное отношение элементов составило для $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 6.01 : 9.95$ (вычисленное $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 6.00 : 10.00$). Мольное отношение элементов составило для $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 8.95 : 10.01$ (вычисленное $\text{Ce} : \text{Na} : \text{W} = 1.00 : 9.00 : 10.00$).

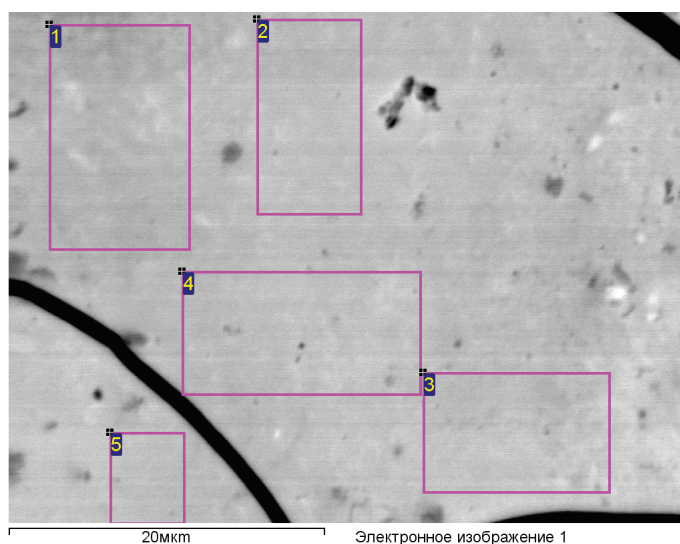


Рис. 1. SEM–изображение порошка $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: указаны области, в которых выполнен элементный анализ (см. табл. 1)

Таблица 1

Мольное отношение* элементов Ce:Na:W в разных областях порошка
 $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$

	$\nu(\text{Ce})$	$\nu(\text{Na})$	$\nu(\text{W})$
Теоретическое отношение	1	6.00	10.00
Область 1	1	5.96	10.14
Область 2	1	5.94	9.83
Область 3	1	6.02	10.29
Область 4	1	6.01	10.01
Область 5	1	6.01	9.95
Среднее значение		6.01	9.95
Стандартное отклонение, S		0.03	0.19
* – отношение пересчитано на 1 моль Ce для упрощения			

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [3–6], в подкисленных до кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов лантанидов Ln(III) проходит реакция самосборки гетерополидекавольфрамолантанидат(III)-анионов:

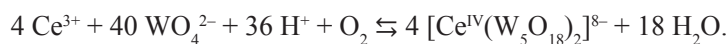


В данном случае самосборка из WO_4^{2-} и Ln^{3+} в подкисленном водном растворе приводит к формированию гетерополианиона $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ со структурой Пикок–Уикли, в котором ион лантанида координирует два тетраэдратных пентавольфрагат–аниона $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, являющихся лакунарными производными аниона со структурой Линдквиста.

В первом способе получения для выделения таких частиц с ионами Ce(III) в качестве гетероатома был использован раствор Na_2WO_4 , подкисленный до $Z = 0.80$, в который по каплям добавляли раствор CeCl_3 при тщательном перемешивании. После сливания компонентов в стехиометрическом соотношении Ce:W = 1 : 10 к системе прибавляли ацетон (50 об.%) и наблюдали образование осадка $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ горчично-желтой окраски. Выход целевого продукта составил 89 %; потеря ~10 %, скорее всего, связана с растворимостью соли при промывании осадка смесью вода : ацетон (1 : 1) при его отделении от маточного раствора.

Во втором способе проведения синтеза высаливание действием ацетона не проводилось. При этом раствор со стехиометрическим соотношением реагентов был оставлен при комнатной температуре для медленного испарения растворителя воды и спустя два месяца из раствора были извлечены кристаллы $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ярко-желтой окраски (выход до 90 %). Образование данного продукта обусловлено окислением Ce(III) до Ce(IV), которое происходит,

по всей видимости, под действием кислорода воздуха в течение длительного испарения растворителя в лабораторных условиях:



Также следует добавить, что перекристаллизация $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора путем выдерживания последнего открытым при комнатной температуре приводит к кристаллизации $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что характер валентных и деформационных колебаний в каркасе Вольфрам — Кислород в ИК-спектрах воздушно-сухих образцов солей (рис. 2, табл. 2) свидетельствует о наличии в их составе гетерополианиона 10-го ряда со структурой Пикока–Уикли — $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^n$ [4, 6, 8–11].

Таблица 2

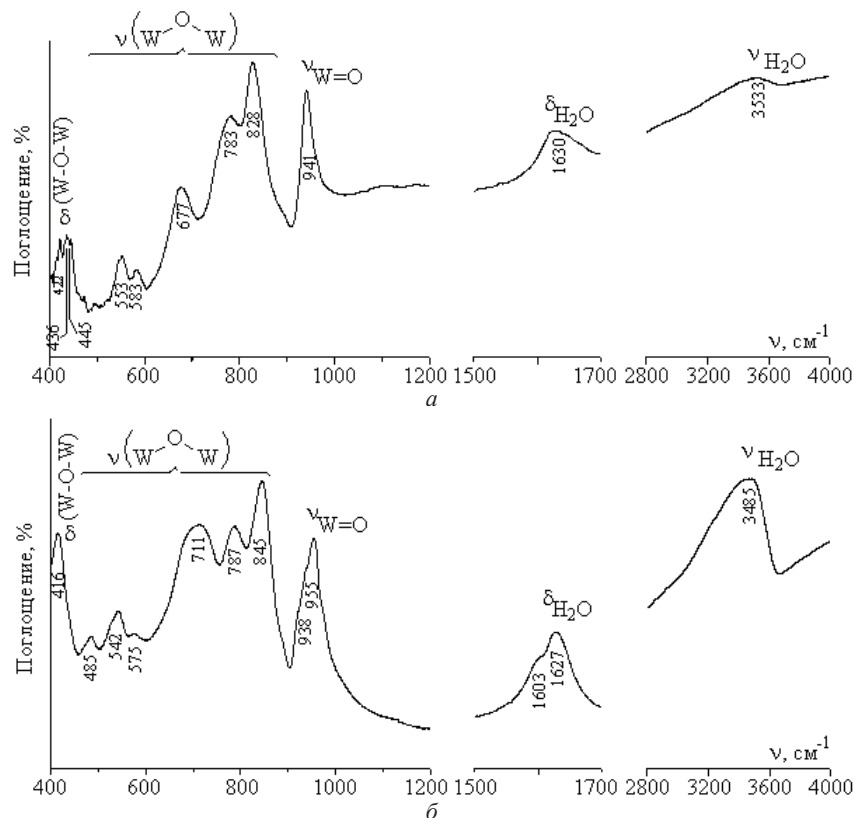
Частоты колебаний поглощения в ИК-спектрах солей с анионом $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$

Гетероатом	$\delta(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{Ce}-\text{O}-\text{W})$						$\nu(\text{W}=\text{O})$
Ce(IV)	436	491	553	583	677	783	828	941
Ce(III)	416	485	542	575	711	787	845	955
Ce(III) ¹	420	—	—	—	702	783	839	943
Ce(III) ²	410	—	543	—	701	—	850	951
Tm(III) ³	422	492	544	582	715	791	849	932
Nd(III) ⁴	421	500	542	598	724	794	852	943
Y(III) ⁵	422	490	547	615	707	782	845	940

¹ $(\text{NH}_4)_3\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\text{Cl} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [8]; ² $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [9]
³ $\text{Na}_9[\text{Tm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ [6]; ⁴ $\text{Ti}_8\text{H}[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [4];
⁵ $\text{Na}_9[\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ [10]

Из анализа данных табл. 2 можно видеть, что в случае соли с гетероатомом Ce(IV) наблюдается смещение (10–30 cm^{-1}) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в ИК-спектре. Такое смещение может также косвенно свидетельствовать именно о наличии четырехзарядного иона-гетероатома в гетерополисоединении.

Смещение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах можно также наблюдать и в гетерополисоединениях с лакунарным анионом Уэллса–Доусона, в которых ионы Ce(III) либо Ce(IV) координированы к тетрадентатному аниону $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ [12–13]. В ИК-спектре $\text{K}_{15}(\text{NH}_4)[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний каркаса Вольфрам–Кислород присутствуют колебания при 724с, 735с, 795ср, 890сл, 922ср, 944с cm^{-1} [12]. Тогда как в $\text{K}_{0.25}(\text{NH}_4)_{6.75}[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})] \cdot 0.27\text{H}_2\text{O} \cdot 0.15\text{NH}_4\text{Cl}$ присутствуют колебания при 783с, 812оч с, 918с, 923с, 943с cm^{-1} [13], которые также наблюдаются и в случае трехзарядного иона Eu(III) — $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (773оч с, 820с, 893ср, 954с cm^{-1} [14].

Рис. 2. ИК–спектры: а) $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

Следует добавить, что соли с гетероатомом Ce(III) ранее удавалось выделить из свежеприготовленного раствора декавольфрамата натрия $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, в который добавляли $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl до pH 4.8 и избыток NH_4Cl [8]. При этом в [8] выделение кристаллического осадка проводилось спустя неделю после начала синтеза. Также в [9] при pH 7 получены красные кристаллы $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ из раствора вольфрамата натрия ($C = 1.43$ моль/л), в который сначала был добавлен раствор Sb_2O_3 в 6М HCl , после чего прилит раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После этого раствор был выдержан при 90°C до уменьшения объема в 3 раза, а образование кристаллов наблюдали из охлажденного раствора спустя 1 сутки. При этом авторы отмечали [9], что параллельно с Ce(III)–содержащим полиоксометаллатом наблюдалось образование бесцветных кристаллов паравольфрамата Б натрия.

Проведение микроскопического анализа в настоящий момент является действенным механизмом установления однофазности синтезируемых солей, когда это невозможно сделать с применением рентгенофазового анализа. Так, в [15] установлен факт получения по методике, предложенной Peacock R. D. и Weakley T. J. R. [1], смеси трех полиоксовольфраматов из раствора $\text{Ln}^{3+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+\text{--}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}$): основного продукта $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и примесей $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Ln}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Анализ рис. 3 позволяет определить размер зёрен синтезованных солей. Так, для $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ он составляет $d = 200\text{--}400$ нм. В то же время, анализ рис. 3б показывает, что размер зёрен $\text{Na}_9[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ имеет значительно больший диапазон значений – $d < 2.5$ мкм. Микроскопический анализ показывает, что поверхность зерен $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ имеет нечеткие размытые края (рис. 3а), в то время как поверхность зёрен $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ имеет четко выраженную границу (рис. 3б).

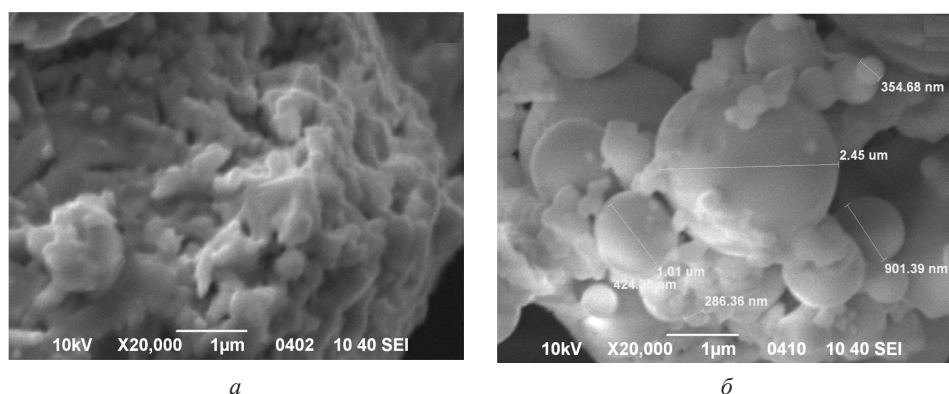


Рис. 3. SEM–изображения поверхностей порошков солей в режиме вторичных электронов: а) $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($\times 20\,000$ раз); б) $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($\times 20\,000$ раз).

Равномерный контраст поверхности в режиме ВЕС свидетельствует об однофазности полученных солей (рис. 4).

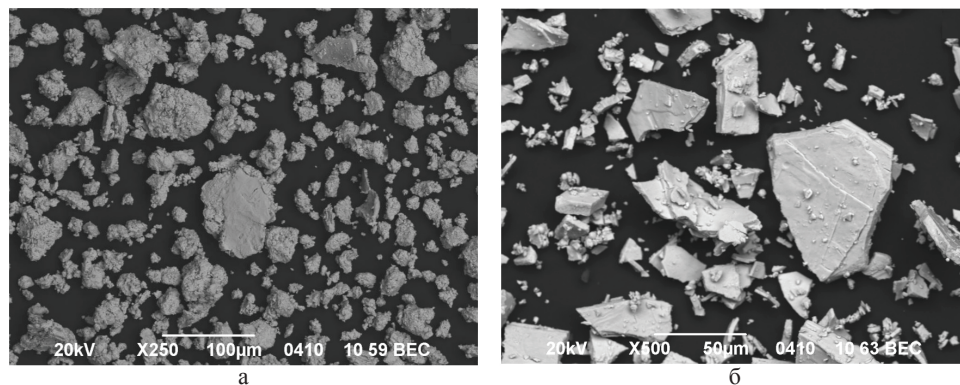


Рис. 4. SEM–изображения поверхностей порошков солей в режиме обратно рассеянных электронов: а) $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($\times 250$ раз); б) $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($\times 500$ раз).

На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении (Ce La1, W La1, NaKa1–2, O Ka1) отсутствовали области с разной морфологией поверхности, и наблюдалось равномерное распределение Ce, W, Na и O без сегрегаций и ликваций, что также подтверждает однофазность продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Из подкисленного до $Z=0.80$ раствора с $v(\text{Ce}) : v(\text{W}) = 1 : 10$ действием апротонного растворителя ацетона выделена соль $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что без добавления ацетона в растворе при $Z = 0.80$ после медленного удаления растворителя воды происходит кристаллизация соли $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, в которой ион церия приобретает степень окисления +4.

2. Методом ИК-спектроскопического анализа установлено, что в случае присутствия Ce(IV) наблюдается смещение ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$) как деформационных, так и валентных мостиковых колебаний в структуре $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ по сравнению с $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$.

3. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена однофазность полученных солей и показаны различия в микроморфологии и размере частиц $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($d = 200\text{--}400\text{ нм}$) и $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($d < 2.5\text{ мкм}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peacock R.D., Weakley T.J.R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. — 1971. — P. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
2. Xu J., Zhao Sh., Chen W., Wang M., Song Y.-F. Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ in $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ at Room Temperature // Chem. Eur. J. — 2012. — Vol.18, N 15. — P. 4775-4781. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201102754>
3. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. — 2006. — Vol.51, N 9. — P. 1509-1515. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360606090166>
4. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstateodimates: Study and Modeling // Russ. J. Coord. Chem. — 2007. — Vol. 33, N 9. — P. 641-647. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328407090035>
5. Радио С.В., Каплюк Т.А., Иванцова Э.С., Розанцев Г.М. Гетерополидекавольфрамодиспрозиат (III) натрия $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$: синтез, свойства, микроморфология поверхности // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 6. — С. 91-97.
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // Вопр. химии и хим. технологии. — 2015. — № 3. — С. 38-44.
7. Шеварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
8. Yuan L., Qin Ch., Wang X., Wang E. A Chain-like Polyoxotungstate Constructed from $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$, $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]^{4+}$, and $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ Units: $(\text{NH}_4)_3[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Z. Naturforsch. — 2007. — Vol.62b. — P. 1471-1475. <https://doi.org/10.1515/znbs-2007-1201>
9. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P. Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on $\alpha\text{-}[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ Units // J. Clust. Sci. — 2002. — Vol.13, N 3. — P. 409-421. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020555116986>
10. Barsukova M., Dickman M.H., Visser E., Mal S.S., Kortz U. Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate $[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2008. — Vol.634, N 12-13. — P. 2423-2427. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200800240>
11. Shiozaki R., Inagaki A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La-Yb): the contribution of $4f^n$ electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates // J. Alloys Compounds. — 1996. — Vol.234, N 2. — P. 193-198. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)

12. Iijima J., Naruke H. Synthesis and structural characterization of $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ in the solid state and in aqueous solution // J. Mol. Struct. – 2013. – Vol.1040. – P. 33-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.067>
13. Sadakane M., Ostuni A., Pope M.T. Formation of 1:1 and 2:2 complexes of Ce(III) with the heteropolytungstate anion $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, and their interaction with proline. The structure of $[\text{Ce}_2(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1039/b105967j>
14. Zhang Ch., Howell R.C., Scotland K.B., Perez F.G., Todaro L., Francesconi L.C. Aqueous Speciation Studies of Europium(III) Phosphotungstate // Inorg. Chem. – 2004. – Vol.43, N 24. – P. 7691-7701. <http://dx.doi.org/10.1021/ic049655h>
15. Ortiz-Acosta D., Feller R.K., Scott B.L., Del Sesto R.E. Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$, Containing Two Distinct Isopolyanions // J. Chem. Crystallogr. – 2012. – Vol.42, N 7. – P. 651-655. <http://dx.doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>

Стаття надійшла до редакції 16.06.2017

О. Ю. Марійчак, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо

Донецький національний університет імені Василя Стуса, хімічний факультет,
кафедра неорганічної та аналітичної хімії, вул. 600-річчя, 21-215А,
м. Вінниця 21021, Україна

СИНТЕЗ, ІЧ–СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ І МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ Ce(III) Й Ce(IV)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІВОЛЬФРАМАТИВ ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА-УІКЛІ

Встановлено відмінності в умовах синтезу гетерополісполук $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ із підкисленого водного розчину натрію вольфраму. Методом ІЧ–спектроскопії встановлено приналежність аніонів у складі солей до структури Пікока–Уіклі й показано, що у випадку наявності Ce(IV) спостерігається зміщення ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$) як деформаційних, так і валентних місткових коливань у структурі $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ порівняно з $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність одержаних солей і показано різницю в мікроморфології та розмірі частинок $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($d = 200\text{--}400\text{ нм}$) та $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($d < 2.5\text{ мкм}$).

Ключові слова: гетерополіаніон, вольфрамат, Церій, мікроморфологія, ІЧ–спектроскопія

O. Yu. Mariichak, G. M. Rozantsev, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, vul. 600-richchia, 21-215A, Vinnytsia 21021, Ukraine

SYNTHESIS, FTIR SPECTROSCOPY, AND SURFACE MICROMORPHOLOGY OF Ce(III) AND Ce(IV)-CONTAINING HETEROPOLYTUNGSTATES WITH PEACOCK-WEAKLEY STRUCTURE OF ANION

The conditions for the synthesis of sodium heteropoly decatungstocerate(III) $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ from the aqueous solution of sodium tungstate acidified to $\text{Z}=\nu(\text{H}^+)/$

$\nu(\text{WO}_4^{2-})=0.80$ with a ratio $\nu(\text{Ce}):\nu(\text{W})=1:10$ and with acetone admixture were elaborated. The methods of chemical analysis, EDX, and FTIR spectroscopy were used to show that sodium-hydrogen heteropoly decatungstocerate(IV) $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by self-assembly in solutions with mononuclear initial components (WO_4^{2-} and Ce^{3+}) with $Z=0.80$ and precipitated through slow H_2O evaporation at room temperature. Nature of stretching and deformation vibrations in the tungsten-oxygen framework within FTIR spectra of air-dry samples of salts indicate to the presence of Peacock-Weakley heteropoly anions of 10th row in the composition of salts. In these anions, two lacunar tetradentate pentatungstate-anions $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ are coordinated to Ce(III)- and Ce(IV)-heteroatoms, thus forming a coordination polyhedron in the shape of a square antiprism. Using FTIR spectroscopy it was shown that the presence of Ce(IV) results in the displacement ($10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) of both deformational and stretching bridge vibrations in the structure of $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$ if compared to $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. The method of scanning electron microscopy was used to show that the grain size of $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ is within the range of $200\text{--}400\text{ nm}$, while the grain size of $\text{Na}_6[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ makes up to $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Homogeneity of the obtained samples was confirmed by the uniform contrast of the surface mode of backscattered electrons. On the micrographs of salts powder in characteristic X-ray emission there are no regions with different surface morphology, and there is an even distribution of Ce, Na, W, and O, without segregation and eliquation. These clearly point to the formation of single phase samples.

Key words: heteropoly anion, tungstate, Cerium, surface micromorphology, FTIR.

REFERENCES

1. Peacock R.D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor., 1971, pp. 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
2. Xu J., Zhao Sh., Chen W., Wang M., Song Y.-F. *Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using $\text{Na}_6\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ in $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ at Room Temperature*. Chem. Eur. J., 2012, vol. 18, no 15, pp. 4775-4781. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201102754>
3. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509-1515. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606090166>
4. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling*. Russ. J. Coord. Chem., 2007, vol. 33, no 9, pp. 641-647. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328407090035>
5. Radio S.V., Kaplyuk T.A., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M. *Heteropolydekavolframodisproziat(III) natriia $\text{Na}_6[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: sintez, svoystva, mikromorfologiya poverhnosti [Sodium heteropoly decatungstodysprosiate(III) $\text{Na}_6[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$: synthesis, properties, surface micromorphology]*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2013, no 6, pp. 91-97. (in Russian)
6. Mariichak O.Yu., Ivantsova E.S., Rozantsev G.M., Radio S.V. *Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii / Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2015, no 3, pp. 38-44.
7. Schwarzenbach G., Flaschka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Complexonometric Titrations]*. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (in Russian).
8. Yuan L., Qin Ch., Wang X., Wang E. *A Chain-like Polyoxotungstate Constructed from $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$, $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]^{4+}$, and $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ Units: $(\text{NH}_4)_3[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{Cl}]\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}]\}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$* . Z. Naturforsch., 2007, vol. 62b, pp. 1471-1475. <https://doi.org/10.1515/znb-2007-1201>
9. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P. *Cerium(III) Complexes with Lacunary Polyoxotungstates. Synthesis and Structural Characterization of a Novel Heteropolyoxotungstate Based on $\alpha\text{-}[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ Units*. J. Clust. Sci., 2002, vol. 13, no 3, pp. 409-421. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020555116986>
10. Barsukova M., Dickman M.H., Visser E., Mal S.S., Kortz U. *Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate $[\text{YW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, vol. 634, no 12-13, pp. 2423-2427. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200800240>
11. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. *Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: La-Yb): the contribution*

- of 4fⁿ electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates. J. Alloys Compounds., 1996, vol. 234, no 2, pp. 193-198. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
12. Iijima J., Naruke H. *Synthesis and structural characterization of [Ce^{IV}(α₂-P₂W₁₇O₆₁)₂]¹⁶⁻ in the solid state and in aqueous solution.* J. Mol. Struct., 2013, vol. 1040, pp. 33-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.067>
 13. Sadakane M., Ostuni A., Pope M.T. *Formation of 1:1 and 2:2 complexes of Ce(III) with the heteropolytungstate anion α₂-[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻, and their interaction with proline. The structure of [Ce₂(P₂W₁₇O₆₁)₂(H₂O)₈]¹⁴⁻.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, pp. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1039/b105967j>
 14. Zhang Ch., Howell R.C., Scotland K.B., Perez F.G., Todaro L., Francesconi L.C. *Aqueous Speciation Studies of Europium(III) Phosphotungstate.* Inorg. Chem., 2004, vol. 43, no 24, pp. 7691-7701. <http://dx.doi.org/10.1021/ic049655h>
 15. Ortiz-Acosta D., Feller R.K., Scott B.L., Del Sesto R.E. *Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, Na₁₂H[(W₅O₁₉)Tb(H₃W₁₇O₃₉)]·42H₂O, Containing Two Distinct Isopolyanions.* J. Chem. Crystallogr., 2012, vol. 42, no 7, pp. 651-655. <http://dx.doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>

УДК 541.64:542.952.6

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, А. А. ГороховаОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: ovchev@ukr.net**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТА
МАРГАНЦА (II)**

Исследованы кинетические особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии ненасыщенного β -дикетоната – 5-метил-5-гексен-2,4-дионата марганца (II). Показано, что наличие винильного фрагмента в составе лиганда приводит к существенному снижению иницирующей активности, по сравнению с ацетилацетонатом марганца (II). Указаны причины этого явления. Полученные полимеры содержат значительное количество металла и имеют разветвленную структуру.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, инициатор, радикальная полимеризация, метилметакрилат, ингибирование.

В литературе достаточно широко описано использование β -дикетонатов переходных металлов как инициаторов радикальной полимеризации [1,2]. Однако до настоящего времени известно небольшое количество работ, в которых исследовались металлохелаты, содержащие в лиганде винильный фрагмент [3]. Оказалось, что их иницирующая активность намного выше, чем у аналогичных предельных структур. При изучении иницирующей активности ряда непредельных β -дикетонатов переходных металлов, было показано, что наличие двойной связи в составе лиганда обуславливает ряд особенностей: высокие скорости процесса и возможность принимать участие в полимеризации в качестве сомономера. [4]. Несмотря на то, что 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) один из наиболее известных β -дикетонатных мономеров, синтезированных еще в 50-х годах, до настоящего времени его металлокомплекс с марганцем не был исследован в качестве инициатора радикальной полимеризации виниловых мономеров, и он был выбран нами в качестве объекта исследования.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является изучение иницирующей активности 5-метил-5-гексен-2,4-дионата марганца (II) ($\text{Mn}(\text{МГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА). Полученные при этом экспериментальные данные будут сравниваться с иницирующей активностью ацетилацетоната марганца (II) ($\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который также может представлять интерес, как радикальный инициатор. Сравнение действия $\text{Mn}(\text{МГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволит ответить на вопрос о влиянии природы лиганда в металлохелате на его поведение в радикальной полимеризации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [5], а марганцевый комплекс получали по методике [6]. Радикальную полимеризацию ММА в присутствии $\text{Mn}(\text{МГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводи-

ли в блоке при температуре 70°C. Очистку полимеров осуществляли трехкратным переосаждением из бензольных растворов в этанол. Очистку бензола, этанола [7] и ММА [8] проводили по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. Определение молекулярных масс проводили методом вискозиметрии. Вязкость измеряли в растворе бензола с помощью вискозиметра Убеллоде при 25°C. Содержание марганца в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10 г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОМ – Мп производства СКТБ Физико-химического института НАНУ им. А.В. Богатского. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот, уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах. ИК спектры полученных полимеров (полимерная пленка) записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Frontier FT - IR в диапазоне 400-4000см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах было показано, что винил-β-дикетонаты переходных металлов являются полифункциональными компонентами полимеризационной системы [3,9]. Они одновременно выступают в роли сомономера (в виду наличия винильной группы), инициатора и ингибитора (в виду присутствия металлохелатного цикла). Влияние предельного хелата Mn(асас)₂·2H₂O на полимеризацию ММА будет ограничено только двумя последними функциями. Поэтому представляло интерес провести полимеризацию ММА в присутствии обих металлокомплексов и сопоставить полученные результаты.

Полимеризацию проводили в концентрационном интервале (0,1-3,0)·10⁻² моль/л. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Как следует из данных табл.1, скорости полимеризации ММА для непредельного хелата на порядок ниже, чем для его насыщенного аналога. При чем, если для Mn(асас)₂·2H₂O скорость процесса прямопропорциональна концентрации металлокомплекса, то в случае Mn(МГД)₂·2H₂O она мало меняется при изменении количества хелата в исходной смеси (рис.1).

Этот факт можно объяснить участием Mn(МГД)₂·2H₂O как сомономера, которое приводит к его иммобилизации на полимерной цепи, что затрудняет образование комплексов между хелатом и мономером, являющееся обязательным условием для процесса инициирования [1]. Схему сополимеризации можно представить следующим образом:

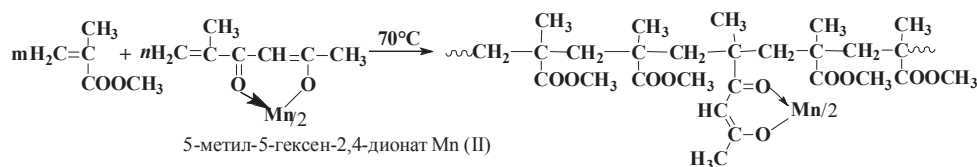


Таблица 1

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации MMA
в присутствии металлокомплексов марганца. T=70°C

<i>Mn(acac)₂·2H₂O</i>									
$C_{\text{ин}} \cdot 10^2$ моль/л	$V_{\text{п}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	Инд. пер., мин	$S_{\text{ант.}}$ %	$S_{\text{гран.}}$ %	ω_{Mn} , мас. %	$[\eta]$, дл/г	$M_{\text{п}} \cdot 10^{-5}$	* n_{Mn}
3,00	25,1	23,6	44	10,4	8,9	0,11	1,6	3,9	8
1,00	17,7	12,7	373	10,4	7,3	0,11	2,4	6,7	13
0,50	11,8	10,8	340	10,6	5,8	0,11	3,7	11,8	24
0,25	11,3	10,8	650	9,2	6,8	0,09	-	-	-
0,10	9,6	7,6	626	10,4	10,1	0,04	-	-	-
<i>Mn(MГД)₂·2H₂O</i>									
3,00	3,4	3,9	45	8,9	2,9	1,20	0,42	0,7	15
1,00	2,0	2,7	110	9,6	6,4	0,33	0,97	2,0	12
0,50	4,2	5,4	312	10,4	4,6	0,25	1,45	3,4	16
0,25	4,9	4,9	285	9,7	7,4	0,08	-	-	-
0,10	3,7	4,2	300	9,7	7,8	0,02	-	-	-
0	2,5	2,5	0	10,0	9,8	-	-	-	-

*- количество атомов марганца в одной макромолекуле

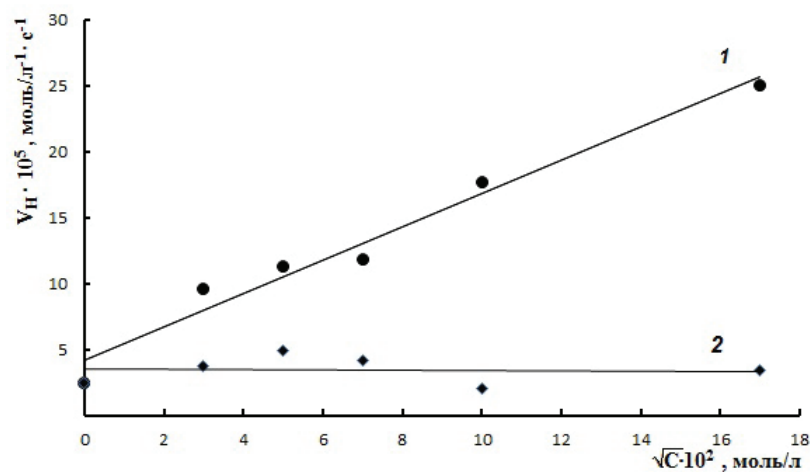
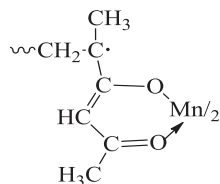


Рис.1 Зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации хелата:
1 – $\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Mn}(\text{MГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. T= 70°C.

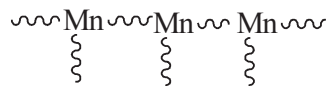
Кроме того, радикал, образующийся при сополимеризации, является очень устойчивым, в следствие делокализации неспаренного электрона по металлохелатному циклу. Такая стабильность будет приводить к участию этого радикала в ингибирующих процессах при взаимодействии с растущими полиметилметакрилатными радикалами. Аномально низкие скорости полимеризации ММА наблюдались нами и в случае его сополимеризации с исходным ненасыщенным лигандом – МГД, а также при полимеризации под влиянием 5-метил-5-гексен-2,4-дионата Co(II) [10]. Эти особенности были объяснены в работе [11] низкой активностью радикала МГД и его полярным фактором, который либо способствует (в случае стирола) либо препятствует (в случае ММА) процессу сополимеризации.



Следует отметить, что для полимеризации с участием ММА характерен индукционный период, который увеличивается с уменьшением концентрации инициатора. На протяжении индукционного периода происходит изменение окраски раствора от светло-желтого до темно-коричневого, что связано с переходом $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$, под действием образующихся радикалов. Аналогичные закономерности наблюдались в работе [12] для ацетилацетоната кобальта (Co(асас)_2). Было показано, что в течение индукционного периода, происходило изменение окраски от розового до зеленого, что связано с образованием комплекса между Co(асас)_2 и ММА, который, распадаясь, приводил к окислению металла до III-х валентного состояния и появлению иницирующих радикалов. Процесс полимеризации начинался после перехода 66% Co(II) в трехвалентное состояние. Для двух исследуемых инициаторов индукционные периоды близки, следовательно, они зависят только от концентрации исходного металла и не зависят от природы лиганда. Это косвенно подтверждает, что индукционные периоды связаны с образованием комплексов «хелат-мономер».

В табл. 1 приведены величины конверсии, определенные методом дилатометрии ($S_{\text{дил}}$) и гравиметрии ($S_{\text{грав}}$). Несовпадение этих величин связано с обрывом растущих цепей на хелате. При этом образуются низкомолекулярные продукты, растворимые в спирте при переосаждении. При низких концентрациях инициатора эти величины близки. В случае использования больших концентраций ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) видно, что ингибирующее действие $\text{Mn(МГД)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гораздо больше, чем для $\text{Mn(асас)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это подтверждает тот факт, что весомый вклад в процесс ингибирования вносит не только атом металла, но и ненасыщенный фрагмент в составе лиганда.

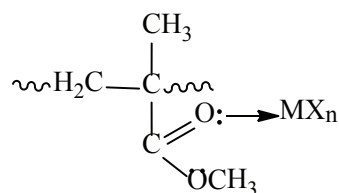
Для образцов полимеров, полученных при концентрациях $(3,0 - 0,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л, методом вискозиметрии определены молекулярные массы. Для $\text{Mn(асас)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молекулярные массы полимеров увеличиваются с уменьшением скорости полимеризации, что обычно наблюдается для радикальных инициаторов. В случае $\text{Mn(МГД)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мы наблюдали совершенно иную картину. С увеличением скорости полимеризации увеличиваются и молекулярные массы продуктов. Это, вероятно, связано с участием $\text{Mn(МГД)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в сополимеризации с ММА, которое приводит к тому, что β -дикетонатные группы, войдя в состав полимера, иницируют рост макромолекулы с нескольких сторон одновременно. Таким образом, полимеры, полученные в ходе такой сополимеризации, по всей видимости, должны иметь разветвленную структуру. Схематически это можно изобразить следующим образом:



Аналогичные результаты наблюдались при полимеризации виниловых мономеров под действием винил-β-дикетонатов кобальта (II) [13].

Из данных таблицы 1 видно, что величина содержания металла в полимерах, полученных под действием $\text{Mn}(\text{МГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ прямо-пропорциональна концентрации металлокомплекса в исходной смеси. Она значительно превышает аналогичную величину для $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это косвенно подтверждает вхождение непредельного металлокомплекса в цепь, в качестве сомономера, тогда как участие предельного хелата марганца ограничено иницирующей или ингибирующей функцией, и его наличие в полимере осуществляется путем вхождения в виде концевых групп. В таком случае количество хелатных групп в одной макромолекуле должно быть не больше двух.

Используя значения M_n и ω_{Mn} можно рассчитать количество металлохелатных групп в одной макромолекуле. Здесь наблюдается интересная зависимость. Для $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ количество атомов марганца в макромолекуле увеличивается с уменьшением его концентрации в исходной смеси, а его значение гораздо больше двух. Этот факт можно объяснить следующим образом. Известно, что ПММА образует комплексы с солями металлов [14], с участием электронов $-\text{COOCH}_3$ групп и вакантных орбиталей атома металла:



Такие же комплексы способны образовывать и β-дикетонаты. Чем выше молекулярная масса ПММА, тем больше $-\text{COOCH}_3$ групп войдет в состав одной макромолекулы и тем больше вероятность образования таких комплексов.

Эти рассуждения подтверждаются данными табл. 2, в которой на основании измерений веса компонентов в мономерной смеси, веса полимера и содержания марганца в полимере было рассчитано количество марганца в мономерной смеси и в полимере. Это позволило оценить процент вхождения металла в полимер по отношению к его количеству, взятому для полимеризации.

Оказалось, что с уменьшением концентрации $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ процент вхождения марганца в полимер действительно увеличивается от 5,5 до 41%. В случае непредельного хелата количество Mn в одной макромолекуле практически не зависит от концентрации инициатора и составляет ~ 15 ат. на одну макромолекулу. Это указывает на то, что в этом случае основная часть металлохелатных групп связывается с макромолекулой ковалентными связями в результате сополимеризации.

С целью подтвердить вхождение $\text{Mn}(\text{МГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в полимерную цепь, были получены ИК спектры продуктов, содержащих, наибольшее количество металла

(рис.2). В спектре ПММА, синтезированного в присутствии ненасыщенного металлохелата, наблюдается широкая полоса в области $1535\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ с максимумом поглощения при 1585 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в хелатном цикле [16]. Остальные полосы маскируются полосами ПММА.

Таблица 2

Гравиметрические характеристики полимеризации ММА, иницированной хелатами марганца. $T = 70^\circ\text{C}$.

<i>Mn(acac)₂·2H₂O</i>						
$C_{\text{мн}} \cdot 10^2$ моль/л	$m_{\text{м}}, \text{ г}$	$m_{\text{хел}}, \text{ г}$	$m_{\text{п}}, \text{ г}$	$m_{\text{Mn}}^0 \cdot 10^3, \text{ г}$	$m_{\text{Mn}}^{\text{п}} \cdot 10^3, \text{ г}$	$\frac{m_{\text{Mn}}^{\text{п}}}{m_{\text{Mn}}^0}, \%$
3,00	2,50	0,0224	0,211	4,13	0,23	5,5
1,00	2,50	0,0075	0,174	1,38	0,19	14,0
0,50	2,50	0,0037	0,135	0,68	0,15	22,0
0,25	4,50	0,0034	0,285	0,63	0,26	41,0
<i>Mn(МГД)₂·2H₂O</i>						
3,00	2,37	0,0256	0,069	4,09	0,80	19,5
1,00	3,31	0,0119	0,211	1,91	0,70	36,6
0,50	2,03	0,0034	0,093	0,55	0,29	41,8
0,25	2,18	0,0017	0,161	0,27	0,13	48,1

$m_{\text{м}}$ и $m_{\text{хел}}$ – массы мономера и хелата в полимеризующейся системе, соответственно;
 $m_{\text{п}}$ – масса полученного полимера;
 m_{Mn}^0 и $m_{\text{Mn}}^{\text{п}}$ – масса марганца в исходной мономерной смеси и полимере, соответственно.

Из данных табл. 2 видно, что при равных исходных концентрациях, насыщенных и ненасыщенных хелатов, процент вхождения β -дикетонатных групп в случае $\text{Mn(МГД)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гораздо больше. В работе [15] показано, что вхождение ненасыщенного хелата, как мономера, происходит при конверсиях до 5% и составляет $\sim 50\%$ от взятого в исходном растворе. В нашем случае мы наблюдаем аналогичную картину, количество марганца, входящего в полимер, составляет в среднем $\sim 40\%$. Остальная часть молекул хелата, связываясь с растущими радикалами, теряется в виде низкомолекулярных продуктов, которые остаются в спиртовом растворе при выделении и пересаживании полимера. Таким образом, расчет количества металла, вошедшего в полимер, показал, что основной вклад в ингибирующее действие металлокомплексов вносит реакция обрыва растущих радикалов на металлохелатном цикле.

Таким образом, в ходе проведенного исследования было изучено поведение ненасыщенного β -дикетоната $\text{Mn(МГД)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при радикальной полимеризации ММА. Показано, что исследуемый металлокомплекс активно сополимеризуется с ММА, что обеспечивает его вхождение в полимерную цепь.

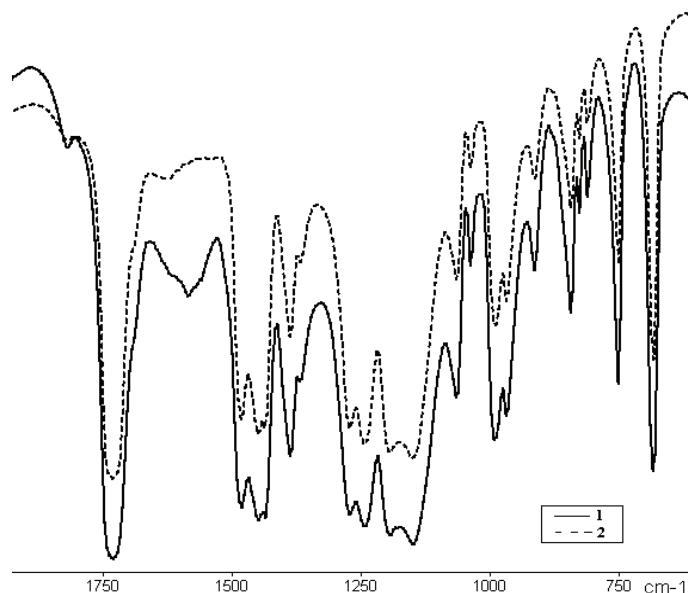


Рис 2. ИК спектры ПММА, полученных в присутствии металлокомплексов, $C_{ин} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1- $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$; 2 – $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$.

Иммобилизация $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ препятствует его комплексообразованию с мономером, что приводит к значительному снижению скорости полимеризации по сравнению с $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$. Еще одной причиной пониженной иницирующей активности является аддитивное ингибирующее действие, вызванное обрывом растущих макрорадикалов, как на металлохелатном цикле, так и на стабильном радикале, образующимся из МГД лиганда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы радикальной полимеризации. В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. Под ред. Дженкинс А. и Ледвис А. – М.: Мир, 1977. – 645с.
2. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – К: Наукова думка, 1983. – 127с.
3. Волощановский И.С., Шевченко О.В. Особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной непредельными β -дикетонатами переходных металлов // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – Т. 22, № 2. – С.108-113.
4. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Бербат Т.И., Волощановский И.С. Зависимость реакционной способности винил- β -дикетонатов от строения металла и природы лиганда в радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим. технологии. – 2007. – № 1. – С.89-92.
5. Teyssie Ph, Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone. // Makromol. Chem. – 1958. – Vol. 26, N 3. – P.245-251.
6. Мовчан Т.И., Старикова А.Г., Излева И.Н. Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроиацетона // Изв. РАН. Сер. Хим. – 1992. – № 3. – С. 694-699.
7. Органикум. Практикум по органической химии. Ч.П. – М.: Мир, 1979. – С. 442.
8. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И., Иванченко Ю.Н. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. – К.: Вища школа, – 1987. – 159 с.

9. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 76-81.
10. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 2. – С.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972)
11. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367)
12. Шевченко О.В., Цымбалюк К.К., Петрова Е.В., Волошановский И.С. Влияние валентного состояния кобальта на иницирующую активность ацетилацетонатов при полимеризации стирола и метилметакрилата // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 7. – С.182-191
13. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. Винил- β -дикетонаты кобальта (II) – полифункциональные компоненты радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.111-115.
14. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука. – 1988. – 303с.
15. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. Влияние конверсии на иницирующую активность и молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 303-307.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. – 1966. – 411с.

Стаття надійшла до редакції 27.03.2017

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, А. О. Горохова
Одесский национальный университет ім. І.І. Мечникова
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail:ovchev@ukr.net

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТУ МАРГАНЦЮ (II)

Резюме

Дослідженні кінетичні особливості радикальної полімеризації метилметакрилату у присутності ненасиченого β -дикетоната – 5-метил-5-гексен-2,4-діоната марганцю (II). Показано, що наявність вільного фрагменту у складі ліганду приводить до суттєвому зниженню ініціюючої активності в порівнянні з ацетилацетонатом марганцю (II). Вказані причини цього явища. Одержані полімери містять значну кількість металу та мають розгалужену будову.

Ключові слова: виніл- β -дикетонати, ініціатор, радикальна полімеризація, метилметакрилат, інгібування.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, A.A. Gorohova

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: ovchev @ukr.net

THE RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF MANGANESE (II) 5-METHYL-5-HEXEN-2,4- DIONATE

Summary

The kinetic characteristics of the radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of unsaturated β -diketonate - manganese (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate ($\text{Mn(m-d)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were investigated. It is shown that the presence of vinyl fragments in ligand structure leads to a significant decrease in the initiating activity in comparison with the saturated manganese (II) acetylacetonate ($\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In contrast to $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the rate of radical polymerization is an order of magnitude lower than in the case of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In this case, large induction periods are observed during which the transition $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ occurs. Varying the concentration of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ results in an insignificant change in the rate of the process. The content of manganese in polymers obtained under the action of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ increases directly proportional to the chelate concentration in the initial polymerizable mixture and is 0.02-1.20% by weight. In the case of using the limiting analogue, the amount of metal in the polymers does not depend on the initial concentration of $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and is 0.11 wt. %. Polymethyl methacrylates obtained with $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have $[\eta]$ values 2-3 times lower than polymeric products isolated from the system with $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Such features of the unsaturated chelate behavior are related to its simultaneous participation in the radical polymerization of MMA as an initiator, monomer and inhibitor. The inhibitory effect of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is associated with formation of stable tertiary radicals in which the unpaired electron is delocalized in a chelate cycle. In addition, growing MMA radicals can form stable complexes with manganese atom, which leads to its oxidation to the trivalent state and chain termination. The monomer function facilitates the copolymerization of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with MMA, insertion of β -diketonate fragments into the polymer chain and formation of branched polymethyl methacrylates. The inhibiting function makes it possible to regulate the molecular masses of the products. The resulting metal polymers based on MMA and manganese (II) vinyl- β -diketonate may be of potential interest as catalysts or initiators of various reactions.

Keywords: vinyl- β -diketonates, initiators, radical polymerization, methyl methacrylate, inhibition.

REFERENCES

1. Bemford K. *Metalloorganicheskie proizvodnyye perehodnykh metallov kak initsiatoryi radikalnoy polimerizatsii*. V sb.: Reaktsionnaya sposobnost, mehanizmyi reaktsiy i struktura v himii polimerov. Pod red. Dzhenskina A. i Ledvis A., Moscow, Mir, 1977, 645 p. (in Russian)
2. Nizelskiy Yu.N. *Kataliticheskie svoystva β -diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 127 p. (in Russian)
3. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V. *Osobennosti polimerizatsii vinilovykh monomerov, initsirovannoy nepredelnyimi β -diketonatami perehodnykh metallov*. Kompozitsiyi polimerni materiali. 2000, vol. 22, no. 2, pp. 108-113. (in Russian)
4. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I., Voloshanovskiy I.S. *Zavisimost reaktsionnoy sposobnosti vinil- β -diketonatov ot stroeniya metalla i prirodyi liganda v radikalnoy polimerizatsii*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2007, no. 1, pp. 89-92. (in Russian)

5. Teyssie Ph., Smets S. *Synthesis and polymerization of methacroylacetone*. Makromol. Chem., 1958, vol. 26, no 3, pp. 245-251.
6. Movchan T.I., Starikova A.G., Ivleva I.N. *Kompleksnyie soedineniya pe-rehodnyih metallov na osnove metakroiatssetona*. Izv. RAN. Ser. Him., 1992, no 3, pp. 694-699. (in Russian)
7. Organikum. Praktikum po organicheskoy himii. Ch.II., Moskow, Mir, 1979, 442 p. (in Russian)
8. Anisimov Yu.N., Galibey V.I., Ivanchenko Yu.N. *Protsessyi polimerizatsii i fiziko-himicheskie metodyi issledovaniya*. Kiev, Vischa shkola, 1987, 159 p. (in Russian)
9. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii stirola v prisutstvii polifunktsionalnogo komponenta protsessa – metakriloilatsetonata kobalta (II)*. Polimerniy zhurnal. 2011, vol. 33, no 1, pp. 76-81. (in Russian)
10. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy 5-metil-5-geksen-2,4-dionatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ. Him, 2012, vol. 17, no 2, pp.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972) (in Russian)
11. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. *Prichinyi kineticheskikh i strukturnykh osobennostey polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy metakriloilatsetonatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no. 2, pp. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367) (in Russian)
12. Shevchenko O.V., Tsyimbalyuk K.K., Petrova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Vliyanie valentnogo sostoyaniya kobalta na initsiirovushchuyu aktivnost atsetilatsetonatov pri polimerizatsii stirola i metilmetakrilata*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 7, pp. 182-191. (in Russian)
13. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Berbat T.I., Zahariya A.N., *Vinil-β-diketonaty kobalta (II) – polifunktsionalnyie komponentyi radikalnoy polimerizatsii*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2003, vol. 6, pp. 111-115. (in Russian)
14. Pomogaylo A.D. *Polimernyie immobilizovannyye metallokompleksnyie katalizatoryi*. Moskow, Nauka, 1988, 303 p. (in Russian)
15. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. *Influence of Conversion on the Initiating Activity and Molecular-Weight Characteristics of Macroinitiators Based on Cobalt (II) 5-Methyl-5-hexen-2,4-dionate*. Russ. J. Appl. Chem., 2010, vol. 83, no. 2, pp. 302-306. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427210020229>
16. Nakamoto K. *Infrakrasnyie spektryi neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy*. Moskow, Mir, 1966, 411 p. (in Russian)

УДК 621.794.4:546.681/682'19/86

**І. В. Левченко, І. Б. Стратійчук, В. М. Томашик, Г. П. Маланич,
А. А. Корчовий**

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41,
Київ, 03028, Україна, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ InAs, InSb, GaAs ТА GaSb В ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$

Проведено дослідження особливостей взаємодії InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Визначено вплив складу травника, його швидкості перемішування та температури на швидкість розчинення підкладок. Установлений дифузійний механізм процесу розчинення кристалів ($E_a=8,1\text{--}9,7\text{ кДж/моль}$). Показано, що хіміко-динамічне полірування травниками складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ зменшує структурні порушення напівпровідників ($R_a=0,2\text{--}0,3\text{ нм}$).

Ключові слова: травильні композиції, хіміко-динамічне полірування, швидкість травлення, уявна енергія активації.

ВСТУП

Напівпровідники типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ефективно використовуються для виготовлення ІЧ лазерів, світлодіодів, детекторів оптичного зв'язку, термофотоелектричних генераторів та ін. Підкладки GaAs, InGaAs та InAs, які демонструють хороші властивості переносу електронів, широко застосовуються у виробництві високошвидкісних та високочастотних електронних систем [1].

Технологія обробки поверхні кристалів впливає на структуру та фізико-хімічні властивості підкладок, а також на відтворюваність результатів та характеристики отриманих на їх основі приладів. Оскільки напівпровідникам типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ властива крихкість, хімічне полірування являється одним з найефективніших методів обробки їх поверхні.

В порівнянні з іншими методами обробки поверхні підкладок, хімічне полірування характеризується рядом переваг:

- 1) відносна простота та доступність реалізації хімічного травлення, оскільки процедура потребує нескладного та дешевого обладнання;
- 2) швидкість проведення та надійність методу робить його універсальним для травлення широкого спектру матеріалів;
- 3) відсутність структурних спотворень та деформацій;
- 4) можливість обробки матеріалів з різним ступенем складності профілю та конфігурації;
- 5) забезпечення високої згладжуючої здатності та ефективного полірування за короткий термін;
- 6) порівняно невисока трудоемність процесу.

Ефективним методом травлення напівпровідників є хіміко-динамічне полірування (ХДП) у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається. Його принцип полягає в перемішуванні травника безпосередньо над поверхнею підкладок. За рахунок цього свіжі порції травильного роз-

чину рівномірно надходять до кристалів, а продукти реакції відводяться, не перешкоджаючи процесу полірування поверхні. [2]. Гідродинамічні умови сприяють швидкому встановленню хімічної рівноваги в системі, стабілізують процес травлення та регулюють швидкість розчинення підкладок. Крім того, забезпечується мінімізація залишкової шорсткості поверхні [3].

Аналіз літературних даних свідчить про широке та ефективне застосування травильних композицій на основі вільного Br_2 чи HBr . Зокрема, в [4] представлені особливості розчинення кристалів $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ в травильних композиціях складу $\text{HBr}-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що характеристики процесу травлення підкладок залежать від складу травильної суміші. Найкращі результати протравленої поверхні отримували в наступному концентраційному діапазоні: від 0,3 М HBr /0,022 М Br_2 до 0,5 М HBr /0,02 М Br_2 .

Автори [5] трактують розчини на основі $\text{Br}_2\text{:HBr:H}_2\text{O}$ як розчини з великою швидкістю травлення, яким властивий ефект “перетравлення”. Недоліком застосування подібних композицій є неможливість контролювати процес розчинення та погана відтворюваність отриманих результатів.

Травильні суміші складу $\text{HBr:K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:H}_2\text{O}$ пропонуються для дифузійно-контрольованого (сприяє поліруванню) та кінетично-контрольованого травлення (виявляє кристалографічні дефекти) кристалів InP [6]. При цьому спостерігається залежність швидкості травлення від вмісту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у складі розчину. Зниження вмісту окисника зменшує швидкості розчинення підкладок.

Як відомо, броміди Ga є розчинними сполуками, а броміди Sb здатні розчинятись за певних умов. Однак, присутність води викликає утворення оксидів, з яких Ga_2O_3 – нерозчинна сполука, а оксид Sb – повільно розчиняється [6]. Автори стверджують, що заміна H_2O в складі травильної суміші $\text{HBr}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ на CH_3COOH призводить до покращення стехіометрії матеріалу та зменшення процесу окиснення поверхні.

В роботі [7] відзначається, що H_2O в складі травника виступає як нейтралізатор, що зменшує загальну швидкість взаємодії та спричинює формування оксидного шару на протравленій поверхні. Крім того, у [8] зазначено, що застосування H_2O в складі травильної суміші, в порівнянні з органічними кислотами, погіршує стехіометрію підкладок та збільшує товщину окисненої поверхні.

У процесі підбору оптимальних складів травильних композицій для полірування кристалів InAs , InSb , GaAs та GaSb нами були досліджені суміші з вмістом від 1 до 80 об.% розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 43 мас.% HBr . Ми обрали бромвиділяючі травники, оскільки здебільшого процес розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в таких композиціях є дифузійно-лімітованим. Якщо реакція між розчином та поверхнею підкладки контролюється дифузійною реакцією реагентів травника, то подібний механізм сприяє формуванню гладкої полірованої поверхні.

При взаємодії компонентів суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ виступає як окисник та сприяє утворенню основного реагенту поліруючого розчину – Br_2 . Він відіграє головну роль у розриві слабких зв'язків на поверхні та спричинює поліруючий ефект. Варто враховувати, що залежно від співвідношення вихідних компонентів травильного розчину, реагувати з кристалами також можуть надлишкові $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ або HBr .

Поліруючими властивостями для всіх досліджуваних кристалів характеризувались травильні розчини з вузьким діапазоном вмісту окисника – 2-22 об.% в HBr . Компоненти травильних сумішей були водними розчинами.

Керуючись цим фактором, вважаємо доцільним дослідити вплив H_2O на властивості травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$. Такі дослідження допоможуть виключити воду як детермінуючий фактор властивостей травильних композицій.

Мета експерименту – встановлення закономірностей процесу травлення InAs, InSb, GaAs та GaSb у розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$, аналіз властивостей бром-виділяючих травильних розчинів та вплив води на характеристики ХДП підкладок, дослідження якості отриманої протравленої поверхні кристалів та встановлення перспективності застосування вказаних розчинів для фінішної обробки підкладок.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні дослідження проводили на підкладках InAs (001), GaAs (111), InSb (112) та GaSb (112) розміром $5\times5\times2$ мм. Для приготування травильних композицій використовували водні розчини 26 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і 43 мас.% HBr та H_2O (дист).

Для дослідження особливостей взаємодії кристалів InAs, GaAs, InSb та GaSb з травниками складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ застосовували метод ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах ламінарного руху травника.

Варто відмітити, що процес ХДП може супроводжуватись так званим “завальцюванням” країв. Підвищення швидкості перемішування розчину зменшує подібний ефект. Однак, з підвищенням швидкості перемішування травника можливе погіршення якості полірованої поверхні. Сильна турбулентність при великих швидкостях руху травильного розчину спричинює утворення мікронерівностей на поверхні кристалів.

На основі вище викладеного, експериментальні дослідження проводили при швидкості перемішування розчину $\gamma = 78$ об/хв та $T = 293\text{--}294$ К. Залежно від швидкості зняття порушеного шару та з метою мінімізації процесу збіднення травника на активні компоненти, полірування підкладок проводили протягом 5-10 хв..

Найбільш ефективне згладжування нерівностей поверхні відбувається при ламінарному русі струменя травильного розчину. Однак ламінарний рух розчину по поверхні з великим показником шорсткості супроводжується турбулентним потоком рідини. Це спричинює збільшення нерівностей рельєфу підкладки за рахунок їх витравлювання. Саме тому перед фінішним поліруванням підкладки піддавали попередній обробці.

Процес попередньої підготовки підкладок для ХДП досліджень складався з наступних етапів. Порізані кристали піддавали механічному шліфуванню та хіміко-механічному поліруванню. Після кожного етапу обробки проводили міжопераційне відмивання кристалів. Детальний опис методики попередньої обробки викладений в [9].

Для оптимізації дослідження властивостей травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ застосовували метод математичного планування на симплексі [10]. Цей метод дозволяє мінімізувати кількість досліджень, які необхідні для вивчення властивостей багатокомпонентних систем. Таким чином були побудовані залежності “швидкість травлення – склад розчину”. Подібна залежність в трикомпонентній системі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ виражається функцією $y=f(x_1, x_2, x_3)$. Умовою застосування методу симплексних решіток є нормування суми концентрацій компонен-

тів травника ($\sum x_i=1$). Отримані ізолінії на діаграмах відображають зміни швидкостей травлення у всіх травильних композиціях досліджуваного інтервалу.

Швидкість зняття порушеного шару визначали за різницею товщини зразка до та після ХДП, використовуючи електронний індикатор TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,02$ мкм. Для оцінки мікроструктури поверхні після обробки застосовували методи металографічного аналізу (мікроскоп МІМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 та кратністю збільшення від $25\times$ до $1600\times$), а також атомно-силову мікроскопію (АСМ) (скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США)).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Залежності швидкостей розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb від кількісного вмісту компонентів травильних композицій представлені на рис. 1. Співвідношення розчинів вихідних компонентів змінювалося в інтервалі (об. %): $(2-22) (NH_4)_2Cr_2O_7 : (10-98) HBr : (0-80) H_2O$.

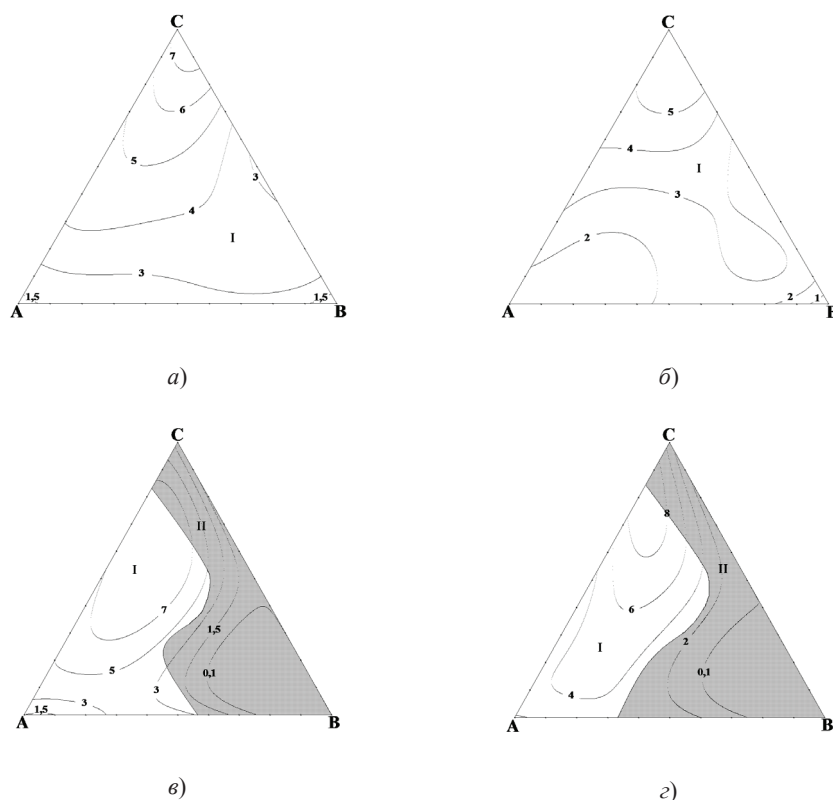


Рис. 1. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв.): 1) InAs; 2) GaAs; 3) InSb; 4) GaSb від складу травильної суміші $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$; області I – поліруючих та II – неpoliруючих розчинів.

Як видно з рис. 1, збільшення вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в складі травильної композиції супроводжується зміною швидкості розчинення InAs та GaAs в межах 0,2-7,5 мкм/хв та 0,1-5,6 мкм/хв відповідно. Більшість складів сумішей в досліджуваному концентраційному діапазоні характеризуються швидкостями травлення 2-4 мкм/хв.

Зауважимо, що процес розчинення антимонідів в досліджуваних травильних розчинах має дещо інший характер. Мінімальні швидкості травлення поверхні InSb та GaSb (0,1 мкм/хв) досягаються в розчинах, насичених H_2O та збіднених бромідною кислотою. В порівнянні з арсенідами ці розчини займають значно більший концентраційний діапазон травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Ймовірно, в цьому інтервалі швидкість відведення продуктів реакції менша, ніж швидкість їх утворення. Максимальні швидкості розчинення антимонідів характеризуються дещо більшими значеннями: 7,9 мкм/хв – для підкладок InSb та 8,4 мкм/хв – для кристалів GaSb. Подібні значення досягаються в розчинах, збагачених $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr. При збільшенні вмісту окисника в діапазоні 17-22 об.% швидкість взаємодії травника з підкладками InSb та GaSb різко зменшується від максимальних значень до 2,0 мкм/хв та 4,8 мкм/хв відповідно. Такий ефект може бути пов'язаний з утворенням плівки на поверхні кристалів, що перешкоджає подальшій взаємодії травника з поверхнею InSb та GaSb. Відзначимо, що швидкість травлення підкладок при максимальній концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зменшується менш стрімко, ніж у випадку насичення травника водою.

Наведений вище порядок змін швидкостей травлення InAs, GaAs, InSb та GaSb свідчить про те, що процес розчинення досліджуваних підкладок залежить від складу травильних сумішей. Однак у випадку антимонідів зміна швидкостей розчинення також значною мірою залежить від хімічної природи підкладок.

На основі отриманих результатів нами були виділені концентраційні межі поліруючих та неполіруючих розчинів. В діапазоні (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98)HBr:(0-80) H_2O поверхня арсеніду галію та індію після ХДП візуально виглядає дзеркальною і всі розчини є поліруючими (область I). Для InSb та GaSb поліруюча область знаходиться в наступному концентраційному діапазоні (в об.%): (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(44-98)HBr:(0-49) H_2O та (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(60-98) HBr:(0-29) H_2O відповідно.

На діаграмах “склад травника – швидкість травлення” антимонідів визначено межі неполіруючих розчинів (область II) (в об.%): для антимоніду індію – (7-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O та (5-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O – у випадку антимоніду галію. При застосуванні травильних композицій зазначених концентрацій на поверхні антимонідів формувалась біла плівка.

Окрім складу розчину, швидкість травлення напівпровідникових кристалів визначають температурний фактор та гідродинамічні умови. Кінетичні закономірності процесу розчинення напівпровідників у суміші складу 9 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –71HBr–20 H_2O вивчали на основі залежностей швидкості травлення підкладок від швидкості перемішування розчину та його температури.

Відповідно до рис. 2, при збільшенні швидкості перемішування розчину від 32 до 116 хв^{-1} швидкість травлення підкладок зростає в діапазоні (мкм/хв.): 2,4-3,6 – у випадку InAs; 3,0-5,0 – для InSb; 1,7-3,1 – у випадку GaAs та 3,0-5,5 – для GaSb.

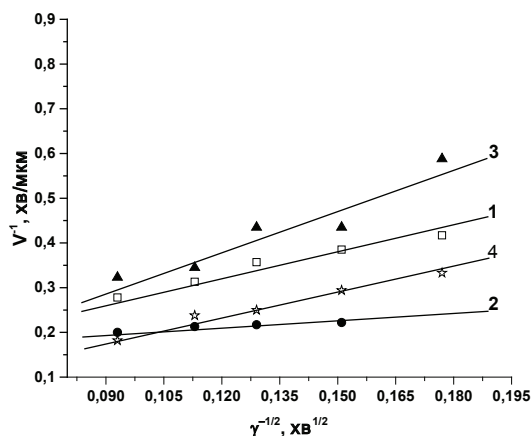


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення 1) InAs; 2) InSb; 3) GaAs; 4) GaSb від швидкості перемішування травника складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$.

Найбільший вплив зміни швидкості перемішування травника спостерігали для антимоніду галію, а найменший – для арсеніду індію. Лінії залежностей швидкості розчинення InAs, GaAs та GaSb від швидкості перемішування травника можна екстраполювати в початок координат. Аналіз отриманих результатів свідчить про домінуючий вплив стадії дифузії на загальну швидкість розчинення кристалів. Оскільки лінія залежності швидкості травлення InSb від швидкості перемішування розчину перетинає вісь ординат, це свідчить про змішаний механізм процесу розчинення [11]. Для підтвердження даних припущень були проведені додаткові дослідження впливу температурного фактору на швидкість взаємодії реагентів та визначено значення уявної енергії активації процесу (рис. 3).

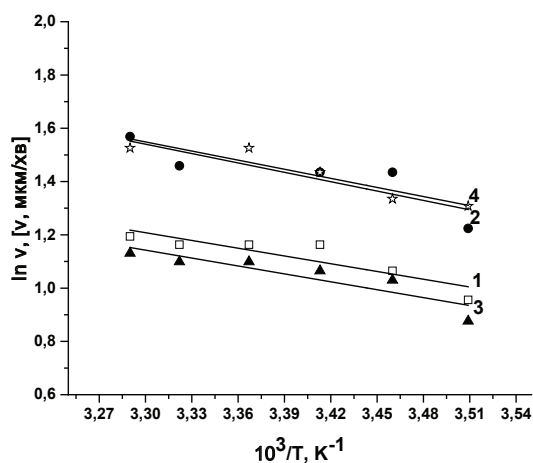


Рис. 3. Зміна швидкості розчинення 1) InAs; 2) InSb; 3) GaAs; 4) GaSb від температури травильної композиції $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$.

Закономірності зміни швидкості травлення від температури розчину досліджували в діапазоні $T = 285-304$ К. У всіх випадках швидкість процесу травлення підкладок зростає при збільшенні температури травильної суміші. Варто відмітити подібність температурних залежностей для InAs та GaAs, а також для InSb та GaSb. З отриманих залежностей були розраховані значення уявної енергії активації (E_a):

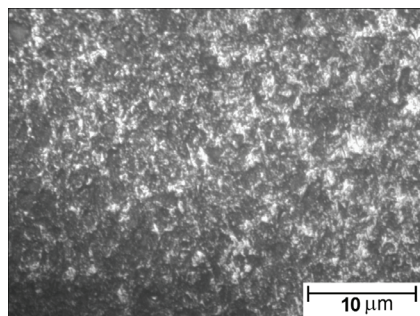
Таблиця

Значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$

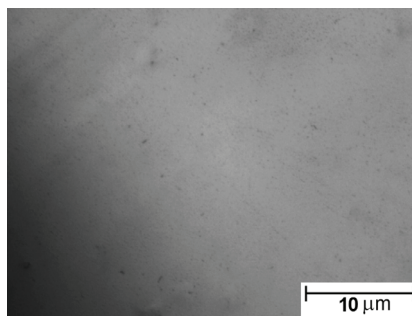
Підкладка	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	8,1	4,4
InSb	9,7	5,4
GaAs	8,2	4,4
GaSb	9,5	5,3

Розраховані значення уявної енергії активації вказують на дифузійно-лімітований характер процесу травлення підкладок. Невідповідність результатів залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування розчину та температури у випадку InSb можна пояснити переважанням стадії дифузії в змішаному механізмі полірування кристалів.

На основі вище наведених даних можна стверджувати, що гідродинамічні умови руху травника відносно поверхні підкладок відіграють важливу роль в процесі полірування напівпровідників та якості отриманої поверхні.



а)



б)

Рис. 4. Морфологія поверхні кристалу InAs після:
а) струнної різки, б) хіміко-динамічного полірування.

Якість поверхні, отриманої після ХДП в досліджуваному поліруючому розчині, представлена на рис. 4б. Результати металографічного аналізу свідчать про те, що травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$ з встановленого поліруючого інтервалу при взаємодії з кристалами InAs, InSb, GaAs, GaSb дають змогу отримати гладку та дзеркальну поверхню напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Згідно АСМ,

значення R_a не перевищує 10 нм. Слід зауважити, що поліруючі травильні композиції значно інтенсивніше зменшують шорсткість поверхні арсенідів, в порівнянні з антимонідами. У випадку InAs $R_a = 0,2$ нм, тоді як для InSb шорсткість поверхні становить $R_a = 9,3$ нм. Як видно з одержаних результатів, ХДП досліджуваними травильними сумішами згладжує поверхню арсенідів ефективніше, в порівнянні з антимонідами.

На основі [12] можна стверджувати про перспективність застосування ХДП травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ для формування надгладкої поверхні кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb.

ВИСНОВКИ

Методом хіміко-динамічного полірування у відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено особливості процесу розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Встановлено, що збільшення концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ збільшує швидкість розчинення кристалів. Виявлено, що розведення травильного розчину H_2O збільшує область поліруючих розчинів, але зменшує швидкість взаємодії реагентів та погіршує якість отриманої поверхні. З'ясовано, що всі травильні композиції характеризуються поліруючими властивостями для підкладок InAs та GaAs. Суміші з вмістом компонентів (об.%): $(7\text{--}22)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:}(10\text{--}81)\text{HBr}\text{:}(0\text{--}80)\text{H}_2\text{O}$ та $(5\text{--}22)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:}(10\text{--}81)\text{HBr}\text{:}(0\text{--}80)\text{H}_2\text{O}$ є непіліруючими для InSb та GaSb, відповідно. Показано, що процес розчинення кристалів у досліджуваних травниках має дифузійно-лімітований характер. Методом металографічного аналізу та АСМ підтверджено перспективність застосування $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ для формування полірованої та надгладкої поверхні напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Del Alamo J.A. Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors // *Nature*. – 2011. – Vol. 479. – P. 317–323. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
2. Процессы жидкостного химического травления. Учебное пособие. – Санкт-Петербург, 2008. – 142 с.
3. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*. – 1995. – № 2. – С. 5–29.
4. Shinoda K. Highly reliable InGaAsP/InP lasers with defect-free regrowth interfaces formed by newly composed HBr-based solutions. International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings, Nara, Japan. – 2001. – P. 409–412. <http://dx.doi.org/10.1109/ICIPRM.2001.929145>.
5. Reverchon J.L., Carras M., Marre G., Renard C., Berger V., Vinter B., Marcadet X. Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched $\text{InAs}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ on GaSb // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2004. – Vol. 20. – N 3–4. – P. 519–522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2003.09.001>.
6. Vanhollebeke K., D'Hondt M., Moerman I., Van Daele P., Demeester P. MOVPE based Zn diffusion into InP // *J. Crystal Growth*. – 2001. – Vol. 233. – P. 132–140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01534-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01534-2).
7. Da Silva F.W.O. Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1990. – Vol. 8. – N 1. – P. 75–78. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
8. Kutty M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J. and Noh S.K. Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR Detectors // *J. Electron. Materials*. – 2010. – Vol. 39. – N 10. – P. 2203–2209. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1242-0>.
9. Левченко І.В., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Маланич Г.П. Вплив зміни концентрації $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в складі композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17. – № 4. – С. 604–610. <http://dx.doi.org/10.15330/pcss.17.4.604-610>.

10. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
11. De Salvo G.C., Tseng W.F., Comas J. Etch rate and selectivities of citric acid/hydrogen peroxide on GaAs, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ and InP // J. Electrochem. Soc. 1992. – Vol. 139. – N 3. – P. 831-835. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2069311>.
12. Пон С.С., Шароді І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євровіт, 2001. – 250 с.

Стаття надійшла до редакції 19.06.2017

**И. В. Левченко, И. Б. Стратийчук, В. Н. Томашик, Г. П. Маланич,
А. А. Корчевой**

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины, пр. Науки,
41, Киев, 03028, Украина, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ InAs, InSb, GaAs И GaSb В ТРАВИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$

Проведены исследования особенностей взаимодействия InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Определено влияние состава травителя, его скорости перемешивания и температуры на скорость растворения подложек. Установлен диффузионный механизм процесса растворения кристаллов ($E_a=8,1\text{--}9,7\text{ кДж/моль}$). Показано, что химико-динамическое полирование травителями состава $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ уменьшает структурные нарушения полупроводников ($R_a=0,2\text{--}9,3\text{ нм}$).

Ключевые слова: травильные композиции, химико-динамическое полирование, скорость травления, кажущаяся энергия активации.

**I. V. Levchenko, V. M. Tomashyk, I. B. Stratiychuk, G. P. Malanych,
A. A. Korchovi**

V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of
Ukraine, 41 Nauki Ave., Kyiv, 03028, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

CHEMICAL DISSOLUTION InAs, InSb, GaAs AND GaSb IN THE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ ETCHING COMPOSITIONS

The features of InAs, InSb, GaAs, and GaSb dissolution in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ etching compositions have been investigated. The chemical-dynamic polishing in the reproducible hydrodynamic conditions has been used. It was established that the arsenides etching rate changed similarly and achieved the maximum values in the oxidant saturated mixture (22 vol.%). It was found that the antimonides dissolution rate increases when the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ concentration is increasing also. It was established that all etching compositions are polishing for InAs and GaAs, and in the case of InSb and GaSb the polishing solutions occupy about 50 % of the investigated concentrated regions. It was shown that the dissolution rate of all crystals decreases to $0,1\text{ }\mu\text{m/min}$ and the quality of the antimonides surface degrades when the H_2O concentration is increasing. The substrates dissolution has the diffusion nature. Using metallographic analysis and atomic force microscopy it was confirmed a good quality of InAs, InSb, GaAs and GaSb surface obtained after chemical treatment in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ polishing solutions.

Key words: etching compositions, chemical-dynamic polishing, etching rate, apparent activation energy.

REFERENCES

1. Del Alamo J.A. *Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors*. Nature, 2011, vol. 479, pp. 317-323. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
2. Protsezy zhydkostnoho khimicheskoho travlenia. Uchebnoe posobie, Sankt-Peterburh, 2008, 142 p.
3. Perevoshnikov V.A. *Processy himiko-dinamicheskogo polirovaniya poverhnosti poluprovodnikov*. Vysokochistye veshchestva, 1995, vol. 2, pp. 5-29. (in Russian)
4. Shinoda K. *Highly reliable InGaAsP/InP lasers with defect-free regrowth interfaces formed by newly composed HBr-based solutions*. International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings, Nara, Japan, 2001, pp. 409-412. <http://dx.doi.org/10.1109/ICIPRM.2001.929145>.
5. Reverchon J.L., Carras M., Marre G., Renard C., Berger V., Vinter B., Marcadet X. *Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched InAs_{0.91}Sb_{0.09} on GaSb*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2004, vol. 20, no 3-4, pp. 519-522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2003.09.001>.
6. Vanhollebeke K., D'Hondt M., Moerman I., Van Daele P., Demeester P. *MOVPE based Zn diffusion into InP*. J. Crystal, Growth, 2001, vol. 233, pp. 132-140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01534-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01534-2).
7. Da Silva F.W.O. *Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1990, vol. 8, no 1, pp. 75-78. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
8. Kuttly M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J. and Noh S.K. *Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR Detectors*. J. Electron. Materials, 2010, vol. 39, no 10, pp. 2203-2209. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1242-0>.
9. Levchenko I.V., Stratiychuk I.B., Tomashyk V.M., Malanych G.P. *Influence of the C₄H₆O₆ concentration in the (NH₄)₂Cr₂O₇-HBr-C₄H₆O₆ composition on the chemical-dynamic polishing of the III-V semiconductors*. Physics and chemistry of solidstate, 2016, vol. 17, no 4, pp. 604-610. <http://dx.doi.org/10.15330/pcss.17.4.604-610>.
10. Novik F. S. *Planirovanie eksperimenta na simplekse pri izuchenii metallurgicheskikh sistem*. M.: Metallurgiya, 1985, 256 p. (in Russian)
11. De Salvo G.C., Tseng W.F., Comas J. *Etch rate and selectivities of citric acid/hydrogen peroxide on GaAs, Al_{0.3}Ga_{0.7}As, In_{0.2}Ga_{0.8}As, In_{0.53}Ga_{0.47}As, In_{0.52}Al_{0.48}As and InP*. J. Electrochem. Soc, 1992, vol. 139, no 3, pp. 831-835. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2069311>.
12. Pop S.S., Sharodi I.S. *Fizychna elektronika*. Lviv: Yevrosvit, 2001, 250 p. (in Ukrainian)

УДК 544.723:546.732,766: 547-304.2

Н. В. Жданюк

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», кафедра хімічної технології кераміки та скла, Пр. Перемоги, 8, Київ, 03056, Україна
e-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Cr (VI) ТА Co (II) ПАЛИГОРСЬКИТОМ, МОДИФІКОВАНИМ КАТІОННИМИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Досліджено вплив алкіламонійних солей з різною довжиною алкільного радикалу на флокуляцію суспензій органопалигорськиту та адсорбційні властивості отриманих композитів. Доведено, що при збільшенні довжини гідрофобної частини поверхнево-активної речовини, взятої для синтезу композитів на основі шарувато-стрічкових силікатів, зростає адсорбція аніонів важких металів. Обґрунтовано використання гексадецилтриметиламоній броміду в якості модифікатора глинистих мінералів.

Ключові слова: палигорськіт, адсорбція, хром, кобальт, поверхнево-активні речовини.

ВСТУП

Природні силікати широко застосовуються у якості сорбентів для вилучення катіонів важких металів, так як поверхня мінералів заряджена негативно. Але вилучення аніонних форм важких металів та радіонуклідів за їх допомогою практично неможливе.

Тому процес зміни поверхні природних силікатів, з метою отримання матеріалів з новими властивостями, викликає науковий та практичний інтерес. Одним із способів підвищення сорбційних властивостей глинистих мінералів є модифікація їх поверхні катіонними поверхнево-активними речовинами (ПАР) [1]. Даний метод дає можливість спрямовано змінювати ліофільність та заряд поверхні силікатів і таким чином, підвищувати їх сорбційну здатність щодо аніонів, у тому числі хроматів і біхроматів [2].

В залежності від довжини ланцюга катіонної ПАР та ступеня модифікації поверхні силікату, можна отримати нові композити, що відрізняються за своєю будовою та поверхневими властивостями.

Дослідження літературних джерел показало, що вивчення сорбції катіонних ПАР на глинистих мінералах було зосереджене на шаруватих силікатах, а саме на монтморилоніті [3] та вермикуліті [4]. На їх основі були синтезовані органоглини з високою спорідненістю до аніонів, які успішно використовувалися в якості сорбентів для вилучення сполук важких металів і радіонуклідів.

Під час модифікування поверхні силікату амонійні групи катіонного ПАР електростатично притягуються до негативно зарядженої поверхні глинистого мінералу, а алкільні ланцюги орієнтуються від поверхні [5]. Таким чином, катіонні ПАР займають катіонообмінні позиції на поверхні мінералу. Збільшення кількості ПАР дає можливість отримати на поверхні силікату щільний моношар з її молекул. При внесенні ПАР з алкільним радикалом, що містить від 12 до 18 груп ($-\text{CH}_2$) понад еквівалентну кількість, на поверхні мінералу утворюється бішарове або

мозаїчне покриття. Формування таких структур можливе за рахунок взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР [4]. При модифікуванні смектитів можна отримати композити з псевдо-тришаровою структурою [6]. При модифікації монтморилоніту коротколанцюговими катіонними ПАР на поверхні силікату утворюється тільки моношар із молекул ПАР [7]. У роботі [8] описано синтез органоцеоліту, для модифікації якого використано гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА). Синтезовані матеріали мали спорідненість до аніонів Cr(VI).

Властивості органопалигорскітів вивчено недостатньо. У роботі [9] підтверджено здатність палигорськіту сорбувати катіонні ПАР та утворювати композити, які здатні вилучати аніонні форми неорганічних сполук, у тому числі, хромати і дихромати.

Проте в оглянутих публікаціях до цього часу не було систематизовано та комплексно вивчено структуру поверхні органопалигорскітів, отриманих модифікуванням алкіламонійними солями з різною довжиною їх ланцюгів. А також не досліджено адсорбційні властивості відносно аніонів та катіонів важких металів.

Основною метою даної роботи було вивчення впливу катіонних ПАР з різною довжиною алкільного радикалу на флокуляцію суспензій органопалигорськіту та адсорбційні властивості отриманих композитів.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі:

- дослідження флокуляції дисперсій органоглин;
- вивчення впливу ступеня модифікації палигорськіту катіонними ПАР на сорбцію катіонів та аніонів важких металів на прикладі Cr (VI) та Co (II).

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості об'єкту дослідження був вибраний палигорськіт $\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] Черкаського родовища (Україна), з катіонною обмінною ємністю (КОЄ) 0,25 ммоль/г [11]. Мінерал за своєю структурою займає проміжний тип між стрічковими та шаруватими силікатами. Характеризується наявністю цеолітних каналів та розвиненою вторинною пористою структурою. Схема будови палигорськіту зображена на рис. 1.

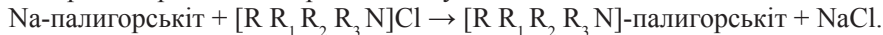
Для експериментів природний палигорськіт був очищений методом седиментації і переведений у Na-форму за методикою, описаною у статті [12]. Матеріал подрібнювали, просіювали, відбирати фракцію 0,1-0,2 мм, яку використовували для подальших досліджень.

Для модифікування поверхні палигорськіту використовували тетраметиламоній хлорид (ТМА) від виробника Fluka, додецилтриметиламоній бромід (ДДТМА), алкілбензилдиметиламоній хлорид (АБДМА) та гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА) компанії Merck.

Структура катіонних ПАР зображена на рис. 2.

Синтез органопалигорськіту проводили за методикою, описаною у роботі [14]. Для досліджень процесів флокуляції готували 1% водну суспензію палигорськіту, яку обробляли за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т протягом 5 хв. До підготовленої таким чином суспензії глинистого мінералу додавали розчин ПАР у діапазоні співвідношень 0,25–2,5 ПАР/КОЄ.

Утворення органопалигорскітів відбувається за схемою:



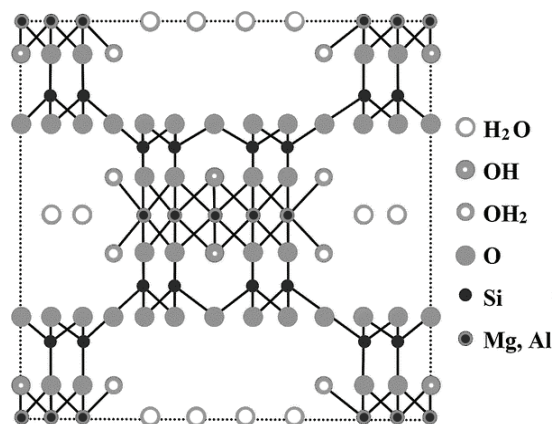


Рис. 1. Схема будови палигорськіту по П.В. Харбену і Р.Л. Бейтсу [13].

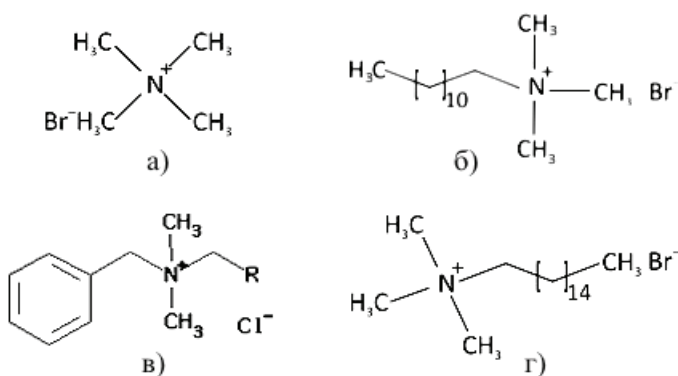


Рис. 2. Структурні формули катіонних ПАВ:
а) ТМА; б) ДДТМА; в) АБДМА; г) ГДТМА.

Після модифікування зразки витримували протягом 2 годин, вимірювали висоту осаду. Ступінь флокуляції системи розраховували за формулою (1)

$$f = \frac{h - h_{oc}}{h - h_{min}} \quad (1)$$

де h – висота стовпа початкової суспензії, h_{oc} – висота осаду для експериментальної точки, h_{min} – висота осаду у точці з максимальною флокуляцією системи.

Потім зразки центрифугували (Centrifuge type MPW-340, Poland) протягом 10 хв., промивали від надлишку ПАВ та висушували при температурі 105 °С.

В сорбційних експериментах використовували розчини дихромат калію $K_2Cr_2O_7$, гексагідрат хлориду кобальту $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ та наважки синтезованих композитів. Сорбцію проводили в статичних умовах, в терморегульованому

боксі при температурі 25 °С та безперервному струшуванні зразків на шейкері (Biosan OS-20, Latvia) протягом 1 години до встановлення адсорбційної рівноваги. Співвідношення твердої і рідкої фази під час адсорбційного експерименту складало 1/500. Концентрація Cr (VI) та Co (II) складала 10 мг/дм³. Іонну силу розчинів (0,01 М) створювали за допомогою NaCl.

Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням (4500 об.·хв⁻¹) та визначали в ній рівноважну концентрацію хрому (VI) та кобальту (II) спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) за методиками [15, 16] з використанням реагентів дифенілкарбазиду та нітритро-*R*-солі при довжині хвилі 540 та 520 нм для хрому та кобальту, відповідно.

Величину сорбції металів розраховували за формулою (2):

$$a = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \text{ мг/г}, \quad (2)$$

де C_0 та C_p – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³, m – маса наважки сорбенту, г.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Флокуляція дисперсій катіонними ПАР

Розшарування суспензії і утворення нещільних флокул спостерігали при внесенні у дисперсії палигорськіту навіть невеликої кількості органічних катіонів [7]. Для водної суспензії палигорськіту з концентрацією твердої фази 1 % спостерігаємо утворення флокул при внесенні у систему ПАР 0,625 ммоль на 1 дм³. Залежність ступеня флокуляції модифікованих дисперсій від співвідношення ПАР/КОЕ показана на рис. 3.

Для зразків палигорськіту, модифікованого ПАР, що мають у своєму алкільному ланцюгу 16 та 14 груп (-CH₂-), спостерігається дзвіноподібна залежність ступеня флокуляції від КОЕ/ПАР.

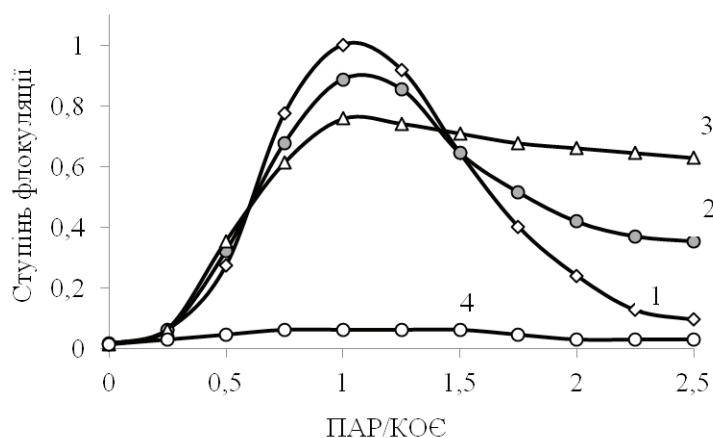


Рис. 3. Залежність ступеня флокуляції від співвідношення ПАР/КОЕ для палигорськіту, модифікованого: 1 – ГДТМА; 2 – АБТМА; 3 – ДДТМА; 4 – ТМА.

При невеликих значеннях ПАР/КОЄ (до 0,5) відбувається поступова гідрофобізація поверхні та флокуляція системи внаслідок компенсування заряду частинок глинистого мінералу. При ПАР/КОЄ = 1 отримано максимальну ступінь флокуляції системи, що свідчить про максимальну гідрофобізацію поверхні сорбенту. При збільшенні вмісту ПАР в системі починається адсорбція другого шару ПАР на поверхні глинистого мінералу з поступовою гідрофілізацією поверхні. Таке пояснення узгоджується з попередніми дослідженнями інших авторів, що наведені в [17].

Для зразків суспензій палигорськіту, модифікованих ТМА, не спостерігається гідрофілізації поверхні при надлишкових концентраціях ПАР, що обумовлено вищою критичною концентрацією міцелотворення. Отже, і меншою стійкістю міцел ПАР, що складаються з коротких гідрофобних ланцюгів [18]. Присутність ТМА у суспензії палигорськіту в інтервалі досліджуваних ПАР/КОЄ сприяє стійкості дисперсії.

Адсорбція важких металів модифікованим палигорськітом

Для дослідження адсорбційних властивостей синтезованих матеріалів по відношенню до катіонів і аніонів важких металів були використані сполуки кобальту (II) та хрому (VI), які при pH = 6 знаходяться в розчині у вигляді катіонів Co^{2+} та аніонів CrO_4^{2-} . Результати досліджень адсорбційних властивостей отриманих матеріалів стосовно Cr(VI) та Co (II) представлені на рис. 4. Природний палигорськіт має спорідненість до йонів Co (II), але практично не сорбує Cr (VI).

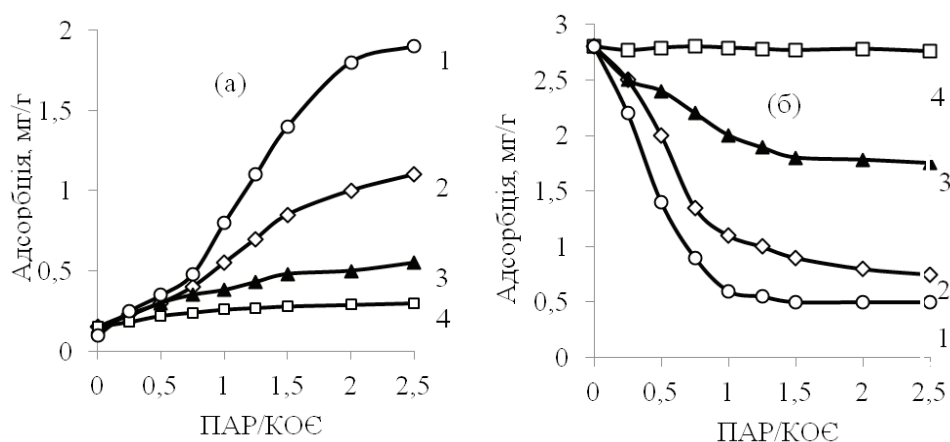


Рис. 4. Адсорбція йонів Cr (VI) (а) та Co (II) (б) для палигорськіту модифікованого: 1- ГДТМА; 2 – АБТМА; 3 – ДДТМА; 4 – ТМА.

При збільшенні концентрації ПАР у системах на поверхні мінералу утворюються геміміцели, які починають зростати у розмірах, і перекривати поверхню силікату, що суттєво знижує адсорбцію Co(II). Внаслідок заповнення ПАР поверхні мінералу відбувається поступове перезарядження його поверхні та підвищення адсорбції Cr(VI). Такі механізми характерні для довголанцюгових катіонних ПАР.

Адсорбція хрому і кобальту на палигорськіті, модифікованому ТМА, не зазнає значних змін порівняно з вихідним значеннями. ТМА у суспензії палигорськіті виконує роль стабілізатора.

ВИСНОВКИ

Експериментально доведена закономірність зміни структури дисперсій палигорськіті, модифікованого катіонними ПАР з різною довжиною алкільних ланцюгів. При внесенні у суспензії палигорськіті довголанцюгових ПАР (ГДТМА, АБДМА, ДДТМА) у кількостях ПАР/КОЄ > 0,25 спостерігається флокуляція систем, внаслідок гідрофобізації поверхні та її перезарядження. При збільшенні вмісту ПАР у дисперсії мінералу до ПАР/КОЄ = 1 відбувається утворення геміміцел та перезарядження поверхні. Проте, найвищу здатність до зміни поверхні мінералу із розглянутих ПАР може забезпечити тільки ГДТМА. У випадку АБТМА та ДДТМА при КОЄ/ПАР > 1 спостерігається часткова гідрофобізація поверхні, що знижує здатність до іонообмінних реакцій. Що стосується використання ТМА для синтезу органопалигорськіті, то можна стверджувати, що введення коротколанцюгових алкіламонійних солей при синтезі сорбентів майже не впливає на флокуляцію суспензії, але додавання даної ПАР доцільне в якості стабілізатору дисперсій.

Експериментально доведено, що найвищі значення сорбції Со(II) характерні для природного палигорськіті, а Cr(VI) – для палигорськіті, модифікованого ГДТМА у кількостях, що відповідають ПАР/КОЄ = 2,5. Отримані результати досліджень підтверджують можливість використання органопалигорськіті для вилучення аніонних форм забрудників, зокрема, іонів Cr(VI).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Developments in clay science. Vol. 1. Handbook of clay science – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 1224.
2. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – N 229. – P. 230–236, <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.7015>.
3. Anderson M.A., Trouw F.R., Tam C.N. Properties of water in calcium- and hexadecyltrimethylammonium-exchanged bentonite // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47, N 1. – P. 28–35. <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2047/47-1-28.pdf>
4. Shihe Xu, Boyd S.A. Cationic surfactant sorption to avermiculitic subsoil via hydrophobic bonding // Environmental science and Technology. – 1995. Vol. 29, N 2. – P. 312–320.
5. Mittal V., Herle V. Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study // J. Colloid Interface Science. – 2008. – Vol. 327, N 2. – P. 295–301, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.036>.
6. Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite // Applied Clay Science. – 2013. – Vol. 75–76. – P. 134–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>.
7. Голембіовський А.О., Брезницька А.М., Спасьонова Л.М. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево активних речовин // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2014. – No 4(6). – С. 53–57. <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26043>.
8. Swarnakar V., Agrawal N., Tomar R. Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA – Modified Zeolites Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2011. – Vol. 2, N 5. – P. 1–9.
9. Li Z., Willms C.A., Kniola K. Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite // Clays and Clay Minerals. – 2003. – Vol. 51, N 4. – P. 445–451. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510411>.

10. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты: строение свойства, реакционная способность. – К., 1992. – 176 с.
11. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев.: Наукова Думка, 1981. – 208 с.
12. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovych B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organophilized montmorillonite // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2016. – № 5(6). – P. 23–28, <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452>.
13. Ерёмин Н. И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Ерёмин. – Москва: Издательство Московского Университета, 2004. – 459 с.
14. Zhdanyuk N. Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – No 5(3). – P. 11–15. <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2016.81015>.
15. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
16. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 547 с.
17. Jiang N., Li P., Wang Y., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R. Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 286, N 2. – P. 755–760, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.064>.
18. Rubingh D.N., Holland P.M. Cationic Surfactants: Physical Chemistry. – Boca Raton: CRC Press, 1991. – P. 544 p.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2017

Н. В. Жданюк

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», кафедра химической технологии керамики и стекла, пр. Победы, 37, Киев, 03056, Украина
e-mail: zdanyukn.kpi@gmail.com

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Cr (VI) И Co (II) ПАЛЫГОРСКИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАТИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Резюме

Исследовано влияние алкиламмонийных солей с разной длиной алкильного радикала на флокуляцию суспензий палыгорскита и адсорбционные свойства полученных композитов. Максимальная флокуляция систем наблюдалась при модификации палыгорскита при ПАВ/КОЕ=1. Экспериментально доказано, что максимальные значения сорбции Cr (VI) характерны для палыгорскита, модифицированного длинноцепочечными катионными ПАВ, а Co (II) для природного палыгорскита. Обосновано использование в качестве модификатора слоисто-ленточных силикатов гексадецилтриметиламмоний бромида (ГДТМА) в количествах, соответствующих ПАВ/КОЕ = 0,75 и выше. Полученные результаты исследований подтверждают возможность использования органопалягорскита для извлечения анионных форм тяжелых металлов из водных растворов.

Ключевые слова: палыгорскит, адсорбция, хром, кобальт, поверхностно-активные вещества.

N. V. Zhdanyuk

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,
Ave. Peremogy, 37, Kyiv, 03056, Ukraine
e-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

**ADSORPTION OF Cr (VI) AND Co (II) BY PALYGORSKITE
MODIFIED WITH CATIONIC SURFACTANTS**

Summary

The effect of cationic surfactants with different lengths of alkyl radical on the flocculation of suspensions of palygorskite as well as the adsorption properties of synthesized composites has been tested. Palygorskite of the Cherkassy (Ukraine), having cationic exchange capacity (CEC) of 0.25 mmol / g was chosen as an object of the study. For modification of palygorskite surface the following surfactants (S) have been used: hexadecyltrimethylammonium bromide, alkylbenzyltrimethylammonium chloride, dodecyltrimethylammonium bromide, tetramethylammonium chloride.

The pattern of changing the structure of palygorskite dispersions modified by cationic surfactants with alkyl chains of different length has been experimentally proven. The maximum flocculation of the systems has been observed at the modification of palygorskite with surfactant/cation exchange capacity ratio (S / CEC) = 1. With increasing of S / CEC the surface gradually becomes hydrophilic. However, only one from tested surfactants: hexadecyltrimethylammonium bromide can provide the highest ability to change the surface of the mineral. For alkylbenzyltrimethylammonium chloride and dodecyltrimethylammonium bromide only partial change of surface hydrophobicity has been observed.

Regarding the use of tetramethylammonium chloride for synthesis of organo-palygorskite, it could be argued that the introduction of surfactants with short length radical in the modification of sorbents has little effect on flocculation of the suspension. More probably the addition of such surfactant stabilizes the dispersions.

It has been experimentally proven that the maximum values of sorption of Cr (VI) are observed at palygorskite modified with long chain cationic surfactants, whereas Co (II) has been better extracted with natural palygorskite. The use of hexadecyltrimethylammonium bromide as the modifier of phyllosilicates at surfactant/cation exchange capacity ratio (S/CEC) = 0,75 and more is justified. The obtained results confirmed the possibility of using organo-palygorskite to extract anionic form of heavy metals.

Keywords: palygorskite, adsorption, chromium, cobalt, surfactant.

REFERENCES

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. *Developments in clay science*, vol. 1. Handbook of clay science, Amsterdam: Elsevier, 2006. pp. 1224.
2. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. *Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay*. J. Colloid Interface Sci, 2000, no 229. pp. 230–236. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.7015>.
3. Anderson M.A., Trouw F. R., Tam C. N. *Properties of water in calcium- and hexadecyltrimethylammonium-exchanged bentonite*. Clays and Clay Minerals, 1999, vol. 47, no 1, pp. 28–35. <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2047/47-1-28.pdf>
4. Shihe Xu, Boyd S.A. *Cationic surfactant sorption to vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding*. Environmental science and Technology, 1995, vol. 29, no 2, pp. 312–320.
5. Mittal V., Herle V. *Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study*. J. Colloid Interface Sci., 2008, vol. 327, no 2, pp. 295–301. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.036>.

6. Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W. *Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite*. Applied Clay Science, 2013, vol. 75–76, pp. 134–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>.
7. Golembiovskiy A.O., Brezytska A.M., Spasonova L.M. *Zmina struktury poverkhni montmorylonitu pry adsorbtsii kationnykh poverkhnevo aktyvnykh rechovin*. Vostochno–Evropeiskiy zhurnal peredovukh tekhnolohiy, 2014, no 4 (6), pp. 53–57, <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26043>. (in Ukraine).
8. Swarnakar V., Agrawal N., Tomar R. *Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA – Modified Zeolites Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite*. Internat. J. Sci. Engin. Res., 2011, vol. 2, no 5, pp. 1–9.
9. Li Z., Willms C.A., Kniola K. *Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite*. Clays and Clay Minerals, 2003, vol. 51, no 4, pp. 445–451. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510411>.
10. Vasylev N.H., Honcharuk V.V. *Pryrodne sylykaty: stroenye svoistva, reaktsyonnaia sposobnost*. Kiev, 1992, 176 p. (in Russian).
11. Tarasevych Yu.Y. *Pryrodne sorbentu v protsessakh ochystky vodu*. Kiev, Naukova Dumka, 1981, 208 p. (in Russian).
12. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovych B. *Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organophilized montmorillonite*. Vostochno–Evropeiskiy zhurnal peredovukh tekhnolohiy, 2016, no 5(6), pp. 23–28. <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452>.
13. Erëmyn N. Y. *Nemetallycheskiye poleznye uskoraemye*. Moskva, 2004, 459 p. (in Russian).
14. Zhdanyuk N. *Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants*. Tekhnolohycheskyi audyt y rezervu proyzvodstva, 2016, no 5(3), pp. 11–15. <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2016.81015>.
15. Lur'e Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh vod*. Moscow: Khimiya, 1989, 448 p. (in Russian).
16. Marchenko, Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov*. Moscow: Mir, 1971, 547 p. (in Russian).
17. Jiang N., Li P., Wang Y., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R. *Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution*. J. Colloid Interface Sci., 2005, vol. 286, no 2, pp. 755–760. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.064>.
18. Rubingh D.N., Holland P.M. *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*. Boca Raton, CRC Press, 1991, 544 p.

УДК 541.64:536.4

Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. І. Лига, С. В. Жильцова

Донецький національний університет імені Василя Стуса, хімічний факультет,
кафедра біохімії та фізичної хімії
21021, Україна, Вінницька обл., м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21

ТЕРМІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Золь-гель методом одержано епоксидно-полісилоксанові нанокompозити катіонної полімеризації на основі епоксидної смоли EPONEX 1510 і тетраетоксисилану. Вивчено вплив нанонаповнювача на термічні та теплофізичні властивості отриманих полімерів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту полісилоксанової складової від 0,5 до 3 мас% підвищуються температура склування, а значення стрибка теплоємності майже не змінюється. Визначено, що максимальна швидкість втрати маси епоксидно-полісилоксанових композитів в 1,5 рази менша, ніж у немодифікованого полімеру.

Ключові слова: золь-гель, катіонна полімеризація, композит, температура склування, термостабільність

Розвиток науки і техніки потребує не тільки розширення областей використання композитних матеріалів, але й створення нових систем, які є термостабільними, мають високі оптичні характеристики, хімічну стійкість та механічну міцність. Саме комбінування властивостей органічної полімерної матриці та неорганічного наповнювача дає широкі можливості для створення матеріалів з унікальним поєднанням характеристик і властивостей. Існує багато способів отримання композитів з високим ступенем однорідності розподілу наповнювача, наприклад, ультразвукова обробка, тривале механічне змішування, метод електроспінінгу, змішування розчинів жорсткого та гнучкого полімерів і т.д. [1,2]. Одним з перспективних з препаративної точки зору методів отримання таких матеріалів є золь-гель технологія [3,4,5]. За умов золь-гель синтезу взаємодія компонентів системи відбувається на молекулярному рівні, що дозволяє керувати морфологією плівок безпосередньо в процесі виготовлення і отримувати матеріали і покриття високого ступеня гомогенності й необхідного складу, з визначеними хімічними на фізичними властивостями.

Важливою особливістю золь-гель процесу є наявність в системі спирту і води, що призводить до протікання реакцій обриву кінетичних і матеріальних ланцюгів в присутності каталізатору полімеризації трифториду бору [6,7]. В роботі [8] показано, що при формуванні плівок тонким шаром леткі продукти (спирт, вода, розчинник) швидко випаровуються з поверхні реакційної суміші і це приводить до зменшення впливу немінучих компонентів золь-гель процесу на формування композитів. Такий спосіб приготування полімерних покриттів дозволяє спростити їх технологію отримання (звичайна лакофарбова технологія).

Раніше було показано, що введення 1–1,5 мас% полісилоксанової складової сприяє підвищенню значень мікротвердості, міцності при ударі і антикорозійного опору досліджуваних композитів [9]. Мета даної роботи – дослідження теплофізичних і термічних властивостей композитних матеріалів катіонної полімеризації на основі циклоаліфатичної епоксидної смоли та тетраетоксисилану при формуванні їх тонким шаром.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні речовини. Як вихідні сполуки для отримання немодифікованих полімерів і композитів використовували тетраетоксисилан (ТЕОС) ($\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,38$), диіліцидиловий етер дициклогексилолпропану (EPONEX 1510) (Е.Ч. = 20,04 %, $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) і каталізатор катіонної полімеризації – 15 %-вий розчин трифториду бору в діетиленгліколі (ТУ 6-09-15-49-74, $\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,42$).

Методика синтезу. Немодифіковані полімерні зразки отримували змішуванням епоксидного олігомеру диіліцидилового етеру дициклогексилолпропану і каталізатора катіонної полімеризації в кількості 5 мас% відносно маси смоли. Композити формували на основі золю полісилоксанових частинок (ПСЧ), одержаних золь-гель методом з тетраетоксисилану за відсутності епоксидної смоли. Для проведення гідролізу алкоксисилану використовували 0,1 н водний розчин нітратної кислоти у кількості, що забезпечує співвідношення ТЕОС: $\text{H}_2\text{O} = 1:2$. Як розчинник для проведення золь-гель процесу використовували ацетон (об'ємне співвідношення ацетон:ТЕОС становило 35:65). Епоксидну смолу EPONEX 1510 додавали до реакційної суміші через 1 добу. Вміст ПСЧ у перерахунку на SiO_2 в системі варіювали від 0,5 до 3 мас%. Покриття завтовшки 10 мкм формували на скляній та алюмінієвій поверхнях за кімнатної температури.

Диференційно-сканувальна калориметрія. Дослідження одержаних зразків полімеру та композитів проводили на диференційному сканувальному калориметрі Q2000 (TA Instruments) при швидкості нагріву $20^\circ\text{C} \cdot \text{хв}^{-1}$ в діапазоні температур 5–190°C. Для кожного зразка проводили 2 нагрівання для нівелювання впливу їх термічної й технологічної передісторії.

Термогравіметричний аналіз. Термогравіметричні дослідження полімера й композитів масою до 10 мг проводили на приладі Q50 (TA Instruments) в платиновій кюветі при швидкості нагріву $20^\circ\text{C} \cdot \text{хв}^{-1}$, в середовищі кисню повітря.

Ізотермічне старіння. Одержані композити у вигляді покриттів, нанесених на скло, піддавали довготривалому (100 год.) ізотермічному старінню при 160°C у середовищі кисню повітря. Швидкість виходу летких продуктів деструкції в ізотермічних умовах визначали з графічної залежності зміни маси полімерного зразка від часу термоокисного старіння.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вплив наповнювача на теплофізичні властивості епоксидно-полісилоксанових систем катіонної полімеризації визначено методом диференціальної сканувальної калориметрії. На кривих ДСК досліджуваних полімерів спостерігався один стрибок теплоємності, що відповідає склуванню зразків. Автори роботи [10] вважають, що такий характер залежності в області температури склування, відображає фізичне старіння епоксидної сітки. При цьому відбувається релаксація залишкових напружень (полімерні ланцюги перебувають в термодинамічно нерівноважному стані). Отримані полімерні покриття від моменту приготування до проведення експерименту витримувалися при кімнатній температурі 200 діб, тобто вони є фізично постареними.

Наявність надлишкової ентальпії при склуванні на фізично постарених епоксидно-полісилоксанових композитах ускладнює визначення стрибка теплоємності і температур початку та завершення склування, тому необхідно зняти внутрішню напругу в матеріалі, придбану в процесі переробки або термічної переді-

торії. На рис. 1 представлено термограми повторного сканування. Термограми полімерів, отримані при другому скануванні (після балістичного охолодження комірок калориметра), характеризуються відсутністю ендотермічних піків при склуванні, тому що після першого прогріву нівелюється термічна і технологічна передісторія системи, і полімерні ланцюги стають менш напруженими.

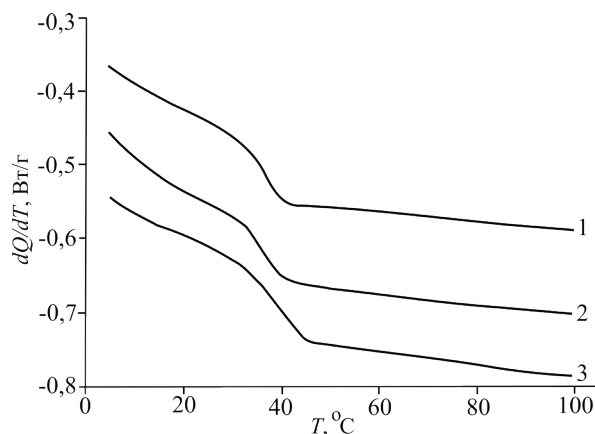


Рис. 1. Криві ДСК епоксидного полімеру і композитів.
Вміст SiO_2 , мас%: 0 (2); 0,5 (3); 1,5 (1).

Підвищення вмісту ПСЧ від 0,5 до 3 мас% приводить до зміщення температури склування в бік вищих температур і значення стрибка теплоємності майже не змінюється в порівнянні з немодифікованим полімером (таблиця 1).

Таблиця 1

Вплив вмісту полісилоксанової складової ($w(\text{SiO}_2)$)
на температуру склування (T_g) і теплоємність (ΔC_p) полімерів

$w(\text{SiO}_2)$, мас%	T_g , °C	ΔC_p , Дж·(г·К) ⁻¹	$T_g \cdot \Delta C_p$, Дж·(г) ⁻¹
0	36	0,27	83,4
0,5	40	0,31	97,0
1,5	39	0,28	83,4
3	42	0,30	94,5

Підвищення температури склування зі збільшенням вмісту полісилоксанової складової обумовлено протіканням процесу полімеризації до більш глибоких стадій за рахунок утримання трифториду бору силанольними групами. Як відомо [11,12], при кислотній гідролітичній поліконденсації етоксисиланів утворюються ПСЧ з великою кількістю залишкових ОН-груп. В роботах [13,14] показано, що при катіонній полімеризації оксиранів в присутності гідроксилвмісних сполук (тетраетиленгліколю, поліетиленгліколю, поліпропіленгліколю, бутанолу та води) BF_3 існує у вигляді комплексів з усіма типами донорів. Подібна залежність

фізико-механічних властивостей епоксидно-полісилоксанових систем ангідридного тверднення від вмісту ПСЧ отримана авторами [15].

Значення стрибка теплоємності є майже однаковим для досліджуваних покриттів. Відомо, що для сітчастих полімерів з однорідною структурою добуток $T_g \cdot \Delta C_p$ складає $115 \text{ Дж} \cdot (\text{г})^{-1}$ [16], проте у всіх отриманих полімерах спостерігається відхилення від цього значення в меншу сторону, що може бути пов'язано з перерозподілом системи фізичних зв'язків, зменшенням густини зшивання і рухливості сегментів за рахунок стеричних обмежень.

Для досліджуваних полімерів проведено термогравіметричні дослідження. Як видно з рис. 2, процес деструкції полімерів протікає в декілька стадій.

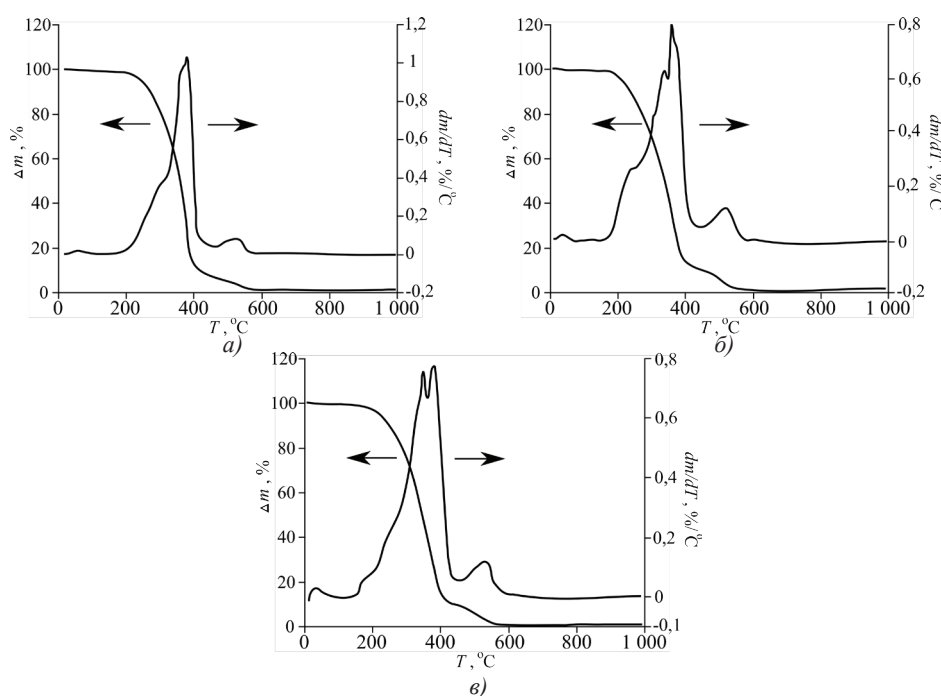


Рис. 2. Термограми епоксидного полімеру і композитів.
Вміст SiO_2 , мас%: 0 (а); 0,5 (б); 1,5 (в).

На кривій *DTG* немодифікованого епоксидного полімеру виділяється два основних піки з температурами максимумів (T_{max}) 380 і 530 °C. Початкові піки на кривій *DTG* можна віднести до випаровування низькомолекулярних сполук (золь-фракції) з полімерної матриці. В композитах зі збільшенням кількості ПСЧ призводить до зростання площі під кривою основного максимуму термодеструкції. При цьому на основному максимумі з'являються додаткові піки і він зсувається в бік більш високих температур. В інтервалі температур 420–650 °C перебігає остання стадія деструкції, яка відповідає «вигорянню» коксового залишку та йде з невеликою і практично постійною швидкістю втрати маси.

В роботах [17,18] показано, що введення 0,5–1,5 мас% полісилоксанових частинок приводить до підвищення температури 10 %-вої втрати маси (T_{10}) на 5–10 °C. Параметри термостабільності досліджуваних епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри термостабільності досліджуваних полімерів
(T_{10} – температури 10 %-вої втрати маси, $T_{\max}$ – температура максимальної втрати маси)

$w(\text{SiO}_2)$, мас%	T_{10} , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C	$T_{\max 3}$, °C
0	270	-	380	530
0,5	240	340	375	530
1,5	260	350	390	530
3	240	350	390	540

Введення 0,5–3 мас% полісілоксанової складової призводить до зсуву температури 10 %-вої втрати маси на 10–30°C у бік нижчих температур. На глибоких стадіях термоокисної деструкції одержаних композитів вплив полісілоксанового наповнювача є незначним, тому величини $T_{\max}$ досліджуваних полімерів знаходяться приблизно в одному температурному інтервалі, оскільки ця стадія характеризує деградацію полімерної сітки.

Досліджувані композити у вигляді покриттів, нанесених на скло, піддавали довготривалому (100 год.) ізотермічному старінню при 160°C у середовищі кисню повітря. Проведені дослідження показали, що найшвидше втрачає масу немодифікований епоксидний полімер.

На кривих, що характеризують поведінку покриттів в процесі ізотермічного старіння, спостерігається стрімка втрата маси зразками на початковому етапі, а після цього – уповільнюється (рис. 3).

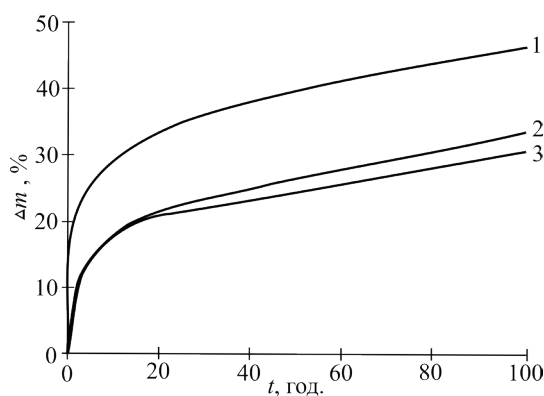


Рис. 3. Кінетичні криві ізотермічного старіння немодифікованого полімеру та композитів.
Вміст SiO_2 , мас%: 0 (1); 0,5 (3); 1,5 (2).

Це може бути обумовлено випаровуванням низькомолекулярних речовин (вихід золь-фракції складає від 16 до 29 %) [19] та продуктів їх перетворення, оскільки кінцеві функціональні групи є найбільш активними центрами окиснення. На більш глибоких стадіях втрата маси здебільшого пов'язана з видаленням низькомолекулярних продуктів термоокисної деструкції, що утворилися при розпаді ма-

кнорадикалів з розривом хімічних зв'язків полімерного ланцюга [20]. Початкова ділянка наведених залежностей не може характеризувати термостабільність одержаних матеріалів, тому початковий відрізок не брався до уваги при розрахунку швидкості втрати маси ($W_{\max}$) композитами. Значення максимальної швидкості зменшення маси зразків після виходу на постійний режим майже однакові для композитів з різним вмістом ПСЧ і в 1,5 рази менше, ніж для немодифікованого епоксидного полімеру (максимальні швидкості старіння становлять $1,6 \cdot 10^{-2}$ та $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ (кг $\cdot$ год) $^{-1}$ відповідно).

Таким чином, досліджено термічні та теплофізичні властивості епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації. Визначено, що введення полісилоксанових частинок і збільшення їх вмісту в композитах приводить до підвищення температури склування на декілька градусів. На глибоких стадіях термоокисної деструкції одержаних композитів вплив полісилоксанового наповнювача є незначним. Максимальна швидкість втрати маси епоксидно-полісилоксанових композитних покриттів в ізотермічних умовах в 1,5 рази менша, ніж у немодифікованого полімера.

Висловлюємо подяку за допомогу в проведенні термогравіметричних досліджень д-ру фіз.-мат. наук, проф. Мамуні Є.П. та теплофізичних досліджень канд. хім. наук Давиденку В.В. (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gundogdu O., Roso M., Stevens G.C., Tüzün U. Nanoparticle structural organization and scaffolding in organic media // *Granular Matter*. – 2008. – Vol. 10, N 2. – P. 123–132. <https://doi.org/10.1007/s10035-007-0067-x>
2. Wang Q., Xia H., Zhang C. Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 80, N 9. – P. 1478–1488. <https://doi.org/10.1002/app.1239>
3. Yano S., Ito T., Shinoda K., Ikake H., Hagiwara T., Sawaguchi T., Kurita K., Seno M. Properties and microstructures of epoxy resin/TiO₂ and SiO₂ hybrids // *Polym. Int.* – 2005. – Vol. 54, N 2. – P. 354–361. <https://doi.org/10.1002/pi.1687>
4. Arkhireeva A., Hay J.N., Lane J.M., Manzano M., Masters H., Oware W., Shaw S.J. Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 31, N 3. – P. 31–36. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047956.24117.89>
5. Poompradub S., Chaichua B., Kanchanaamporn C., Boosalee T., Prasassarakich P. Synthesis of silica in natural rubber solution via sol-gel reaction // *Kautsch. Gummi Kunstst.* – 2008. – Vol. 61, N 4. – P. 152–155.
6. Hartwig A., Schneider B., Lühring A. Influence of moisture on the photochemically induced polymerization of epoxy groups in different chemical environment // *Polym.* – 2002. – Vol. 43, N 15. – P. 4243–4250. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00257-4)
7. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators // *Eur. Polym. J.* – 2003. – Vol. 39, N 4. – P. 831–841. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00302-6)
8. Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Rybachenko V.I., Semenova R.G., Beloshenko V.A. Composite film coatings prepared by cationic polymerization of epoxy-polysiloxane systems // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 84, N 4. – P. 708–712. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040264>
9. Лыга Р.И., Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белый А.В., Давиденко В.В. Композитные пленочные покрытия на основе эпоксидно-полисилоксановых систем катодной полимеризации и их антикоррозионные свойства // *ТЭХ*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С.257–261.
10. Polizos G., Tuncer E., Sauers I., Vore K.L. Physical properties of epoxy resin/titanium dioxide nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* – 2011. – Vol. 51, N 1. – P. 87–93. <https://doi.org/10.1002/pen.21783>
11. Matějka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – Vol. 270, N 1–3. – P. 34–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00074-0)

12. Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., Mencer H.J. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 92, N 1. – P. 498–505. <https://doi.org/10.1002/app.20024>
13. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Соловьянов А.А. Катионная полимеризация эпихлоргидрина в присутствии этилового эфира // Высокомолекул. соед. – 2003. – Т. 45. – № 10. – С. 1779–1781.
14. Гриневич Т.В., Мешков С.В., Соловьянов А.А. Полимеризация оксиранов под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии гидроксилсодержащих соединений // Высокомолекул. соед. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1838–1843.
15. Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. Structural and morphological features of organic-inorganic hybrid materials based on ethoxysilanes and epoxy resin // Polym. Sci. – 2010. – Vol. 52, N 6. – P. 628–632. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1006009X>
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М: Химия. – 1982. – 280 с.
17. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Пурикова О.Г., Белошенко В.О. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золю полісилоксанових частинок // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С. 46–51.
18. Zhylytova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane // Chem. & Chem. Techn. – 2011. – Vol. 5, N 1. – P. 49–54.
19. Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А. Устойчивость к термоокислительной деструкции композитных пленочных покрытий на основе эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2010. – № 1. – С. 191–195.
20. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2017

Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. И. Лыга, С. В. Жильцова

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, химический факультет,
кафедра биохимии и физической химии
21021, Украина, Винницкая обл., г. Винница, ул. 600-летия, 21

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Золь-гель методом получены эпоксидно-полисилоксановые нанокompозиты катионной полимеризации на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и тетраэтоксисилана. Изучено влияние нанонаполнителя на термические и теплофизические свойства полученных полимеров. Установлено, что с увеличением содержания полисилоксановой составляющей от 0,5 до 3 мас% повышаются температура стеклования, а значение скачка теплоемкости почти не меняется. Определено, что максимальная скорость потери массы эпоксидно-полисилоксановых композитов в 1,5 раза меньше, чем у немодифицированного полимера.

Ключевые слова: золь-гель, катионная полимеризация, композит, температура стеклования, термостабильность.

N. G. Leonova, V. M. Mykhal'chuk, R. I. Lyga, S. V. Zhyl'tsova

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Department of Biochemistry and Physical Chemistry,
21021, Ukraine, Vinnytsia region, Vinnytsia, vul. 600-richchia, 21

THERMAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES OF CATIONIC POLYMERIZATION

The polymer and composites were received using epoxy resin EPONEX 1510 – diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane and 15 % solution of boron trifluoride in diethylene glycol. The silica particles were formed in situ via the sol-gel method using hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane. The silica sol was obtained in acetone as the organic solvent. Silica filler content in the composites varied from 0.5 to 3 wt%.

The effect of the nanofiller on the thermophysical and thermal properties of the obtained polymers was studied.

Thermophysical characteristics were determined by differential scanning calorimetry on a TA Instruments DSC Q2000 apparatus at a rate of heating of 20 °C/min in the temperature range from 5 to 190 °C. With the objective of decreasing the influence of the technological (kinetic) and thermal prehistory of the sample on its thermophysical characteristics, the scanning was done twice. The glass transition temperature and heat capacity jump of the composite coatings based on epoxy-silica prepared by cationic polymerization were studied. It was established that with an increase of filler content the glass transition temperature of composites increases, and the value of the heat capacity jump remains almost unchanged.

Parameters of thermostability of polymer and composites were determined by thermogravimetric analysis on a TA Instruments Q50 apparatus at a rate of heating of 20 °C/min in the temperature range from 20 to 1000 °C in an atmosphere of oxygen. The destruction process of epoxy-silica composites proceeds in several stages. In the deep stages of the thermo-oxidative destruction of obtained composites the effect of the silica filler is insignificant.

The obtained polymer coatings were subjected to a long-term (100 hours) isothermal aging at 160 °C in an atmosphere of oxygen. It was determined that the maximum rate of mass loss rate of epoxy-silica composites is 1.5 times lower than that of unmodified polymer.

Keywords: sol-gel, cationic polymerization, composite, glass transition temperature, thermal stability.

REFERENCES

1. Gundogdu O., Roso M., Stevens G.C., Tüzün U. *Nanoparticle structural organization and scaffolding in organic media*. Granular Matter, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 123–132. <https://doi.org/10.1007/s10035-007-0067-x>
2. Wang Q., Xia H., Zhang C. *Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation*. J. Appl. Polym. Sci., 2001, vol. 80, no. 9, pp. 1478–1488. <https://doi.org/10.1002/app.1239>
3. Yano S., Ito T., Shinoda K., Ikake H., Hagiwara T., Sawaguchi T., Kurita K., Seno M. *Properties and microstructures of epoxy resin/TiO₂ and SiO₂ hybrids*. Polym. Int., 2005, vol. 54, no. 2, pp. 354–361. <https://doi.org/10.1002/pi.1687>
4. Arkhireeva A., Hay J.N., Lane J.M., Manzano M., Masters H., Oware W., Shaw S.J. *Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, vol. 31, no. 3, pp. 31–36. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047956.24117.89>
5. Poompradub S., Chaichua B., Kanchanaamporn C., Boosalee T., Prasassarakich P. *Synthesis of silica in natural rubber solution via sol-gel reaction*. Kautsch. Gummi Kunstst., 2008, vol. 61, no. 4, pp. 152–155.
6. Hartwig A., Schneider B., Lühning A. *Influence of moisture on the photochemically induced polymerization of epoxy groups in different chemical environment*. Polym., 2002, vol. 43, no. 15, pp. 4243–4250. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00257-4)
7. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. *Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators*. Eur. Polym. J., 2003, vol. 39, no. 4, pp. 831–841. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00302-6)

8. Leonova N.G., Mikhali'chuk V.M., Rybachenko V.I., Semenova R.G., Beloshenko V.A. *Composite film coatings prepared by cationic polymerization of epoxy-polysiloxane systems*. Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no. 4, pp. 708–712. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040264>
9. Lyga R.I., Leonova N.G., Mihal'chuk V.M., Belyj A.V., Davidenko V.V. *Kompozitnye plenochnye pokrytija na osnove jepoksidno-polisiloksanovyh sistem kationnoj polimerizacii i ih antikorroziionnye svojstva*. Teoreticheskaja i prikladnaja himija, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 257–261. (in Russian)
10. Polizos G., Tuncer E., Sauers I., Vore K.L. *Physical properties of epoxy resin/titanium dioxide nanocomposites*. Polym. Eng. Sci., 2011, vol. 51, no. 1, pp. 87–93. <https://doi.org/10.1002/pen.21783>
11. Matějka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. *Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane*. J. Non-Cryst. Solids., 2000, vol. 270, no. 1–3, pp. 34–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00074-0)
12. Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., Mencer H.J. *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane*. J. Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 92, no. 1, pp. 498–505. <https://doi.org/10.1002/app.20024>
13. Grinevich T.V., Korovina G.V., Solov'janov A.A. *Kationnaja polimerizacija jepihlorgidrina v prisutstvii jetilovogo jefira*. Vysokomolekuljarnye soedinenija, 2003, vol. 45, no. 10, pp. 1779–1781. (in Russian)
14. Grinevich T.V., Meshkov S.V., Solov'janov A.A. *Polimerizacija oksiranov pod dejstviem BF₃·TGF v prisutstvii gidroksilsoderzhashhih soedinenij*. Vysokomolekuljarnye soedinenija, 1995, vol. 37, no. 11, pp. 1838–1843. (in Russian)
15. Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhali'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. *Structural and morphological features of organic-inorganic hybrid materials based on ethoxysilanes and epoxy resin*. Polym. Sci., 2010, vol. 52, no. 6, pp. 628–632. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1006009X>
16. Godovskij Ju.K. *Teplofizika polimerov*. Moscow, Himija, 1982, 280 p. (in Russian)
17. Zhyl'cova S.V., Myhal'chuk V.M., Purikova O.G., Biloshenko V.O. *Vlastyvoli epoksydno-syloksanovyh kompozytiv, oderzhanyh pry riznyh sposobah formuvannja zolju polisylloksanovyh chastynok*. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 2010, no. 1, pp. 46–51. (in Ukrainian)
18. Zhyl'tsova S., Mykhal'chuk V., Platonova O., Biloshenko V. *Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane*. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 49–54. (in Russian)
19. Leonova N.G., Mihal'chuk V.M., Beloshenko V.A. *Ustojchivost' k termookislitel'noj destrukcii kompozitnyh plenochnyh pokrytij na osnove jepoksidno-polisiloksanovyh sistem kationnoj polimerizacii*. Visnyk Donec'kogo nacional'nogo universytetu, Ser. A: Pryrodnychi nauky, 2010, no. 1, pp. 191–195. (in Russian)
20. Denisov E.T. *Okislenie i destrukcija karbocepyh polimerov*. Leningrad, Himija, 1990, 288 p. (in Russian)

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури.

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписунокних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилається на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКу. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u)

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00.* Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. Technical and economic optimization of hydrofracturing design. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2008, no.11, pp. 54-57 (in Russian).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930.
doi: 10.1134/S1023193508080077

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursoberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (In Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p.

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p.

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya. Kn. 1: Friksionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009.

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p.

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p.

Опис патенту:

Palkin M.V., et al. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006.

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

6.2 Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

6.3 Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

6.4 Авторське резюме (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англомовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один

з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Згідно додатку до Наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.
Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них,
погоджуючи відредагований варіант з Хімія».
Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 22 Випуск 3(63)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: heraldchem.onu.edu.ua
<http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.09.2017 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 12,25. Тираж 100 прим. Зам. № 1674.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідoctво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua