



SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
WESTERN SCIENTIFIC CENTER OF THE NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF UKRAINE AND MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

PROCEEDINGS

of the SHEVCHENKO
SCIENTIFIC SOCIETY

Volume LVI

Chemical sciences

Lviv-2019

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА
ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ
І МОН УКРАЇНИ

ПРАЦІ
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

Том LVI

Хімічні науки

Львів-2019

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

*Printed by the decision of the Publishing Board of the Shevchenko Scientific Society in
Lviv and Executive Committee of the Western Scientific Center of the National Academy
of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine*

CHIEF EDITOR:

Roman KUSHNIR academician of the NAS of Ukraine, professor,
the Head of the Shevchenko Scientific Society

ASSOCIATE EDITORS:

Roman GLADYSHEVSKII corresponding member of the NAS of Ukraine, professor
Rostyslav STOIKA corresponding member of the NAS of Ukraine, professor

EDITORIAL BOARD:

prof. Borys BILYNSKY
dr. Lidiya BOICHYSHYN
dr. Oksana HERTSYK
prof. Mykhaylo GONCHAR
prof. Ihor ZAVALIY
prof. Oksana ZAYACHKIVSKA
acad. of the NASU, prof. Borys
ZIMENKOVSKY
prof. Oleksandr KITSERIA
dr. Myroslava KOVBUZ
corr. member of the NASU, dr. Mykola
KOZLOVSKY
prof. Bogdan KOTUR
prof. Maxim LUTSYK

prof. Oleksandr LUTSYK
prof. Lesya MATESHUK-VACEBA
dr. Galyna MIDYANA
acad. of the NASU, prof. Ihor MRYGLOD
prof. Bogdan NOVOSYADLYI
prof. Mykola OBUSHAK
prof. Yosyp OPEIDA
prof. Roman PLYATSKO
prof. Myroslava SOROKA
prof. Lidiya TASENKEVICH
prof. Platon TRETYAK
prof. Yuriy CHERNOBAY
prof. Yuriy YAREMKO
prof. Yosyp YATCHYSHYN

*Technical editor of the Proceedings of the Shevchenko Scientific Society,
Series Chemical Sciences – dr. Anatoliy ZELINSKIY*

*Address: Shevchenko Scientific Society
Generala Chuprynky Str. 21,
79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: ntshoffice@gmail.com*

ISSN 2708-2350

© Shevchenko Scientific Society, 2019

ББК 26
П 70
УДК 551

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Друкується за ухвалою Видавничої ради Наукового товариства ім. Шевченка у Львові та виконкому Ради Західного наукового центру НАН України і МОН України

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

Роман КУШНІР академік НАН України, д.ф.-м.н., професор,
Голова Наукового товариства ім. Шевченка

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор
Ростислав СТОЙКА чл.-кор. НАН України, д.б.н., професор

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Борис БІЛИНСЬКИЙ д.м.н., професор
Лідія БОЙЧИШИН к.х.н., доцент
Оксана ГЕРЦИК к.х.н., доцент
Михайло ГОНЧАР д.б.н., професор
Ігор ЗАВАЛІЙ д.х.н., професор
Оксана ЗАЯЧКІВСЬКА д.м.н., професор
Борис ЗІМЕНКОВСЬКИЙ академік
НАМН України, д.фарм.н., професор
Олександр КІЦЕРА д.м.н., професор
Мирослава КОВБУЗ к.х.н., доцент
Микола КОЗЛОВСЬКИЙ чл.-кор. НАН
України, д.б.н., ст.н.сп.
Богдан КОТУР д.х.н., професор
Максим ЛУЦИК д.б.н., професор
Олександр ЛУЦИК д.м.н., професор

Леся МАТЕШУК-ВАЦЕБА д.м.н.,
професор
Галина МІДЯНА к.х.н., ст.н.сп.
Ігор МРИГЛОД академік НАН України,
д.ф.-м.н., професор
Богдан НОВОСЯДЛИЙ д.ф.-м.н.,
професор
Микола ОБУШАК д.х.н., професор
Йосип ОПЕЙДА д.х.н., професор
Роман ПЛЯЦКО д.ф.-м.н., ст.н.сп.
Мирослава СОРОКА д.б.н., професор
Лідія ТАСЕНКЕВИЧ д.б.н., професор
Платон ТРЕТЯК д.б.н., професор
Юрій ЧЕРНОБАЙ д.б.н., професор
Юрій ЯРЕМКО д.ф.-м.н.
Йосип ЯТЧИШИН д.х.н., професор

*Технічний редактор Праць наукового товариства ім. Шевченка,
Серія Хімічні Науки – к.х.н. Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ*

*Адреса: Наукове товариство ім. Шевченка
вул. Генерала Чупринки, 21
79013, м. Львів, Україна
e-пошта: ntshoffice@gmail.com*

ISSN 2708-2350

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2019

УДК 547.7+547.78

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.007>

Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вагіз САБЄРОВ¹, Олесь ШВАЙКА²

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ. І. ІМІДАЗОЛ-2-ІЛІДЕНИ

¹Інститут органічної хімії НАН України,
Мурманська, 5, 02094, Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, 02160, Київ, Україна

Наведено огляд реакцій димеризації карбенів і методів їх вивчення. Представлено основні типи гетероциклічних карбенів, що утворюють димери, які виділено й охарактеризовано на сьогодні, типи карбенів, які не піддаються димеризації, димерні біскарбени, полікарбени, циклофанові димери. Запропоновано механізм утворення димерів на прикладі взаємодії карбенів різної природи. Описано підходи до визначення енергій димеризації через енергії синглет-триплетного розщеплення, ентальпії ізодесмічних реакцій з метаном і лінійні рівняння зв'язку електронних та стеричних параметрів замісників у досить простих карбенах. Енергії димеризації (показник ESP) вперше застосовують в роботі для оцінки стабільності складних заміщених карбенової системи імідазол-2-іліденив. Наведено результати розрахунків величин енергій димеризації відомих і нових перспективних карбенів ряду імідазол-2-іліденив. Розроблено шкалу впливу замісників на стабільність карбенів в ряду імідазол-2-іліденив. Для 1-трет-бутилзаміщених сполук спостерігається такий ряд замісників за показниками ESP: $\text{Dbr} > \text{Dipp} > \text{Mes} > \text{CPh}_3 > \text{PAd}_2 \approx \text{t-C}_4\text{F}_9 > \text{PtBu}_2 > \text{1-Ad} \approx \text{t-Bu} > \text{NMe}_2 > \text{Np} > \text{NiPr}_2 > \text{i-Pr} > \text{Me}$. На підставі величин енергій димеризації зроблено висновки стосовно ефекту гетероциклічного ядра на стабільність карбенів. Імідазол-2-ілідени належать до найстабільніших за цією властивістю. З'ясовано, що стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів.

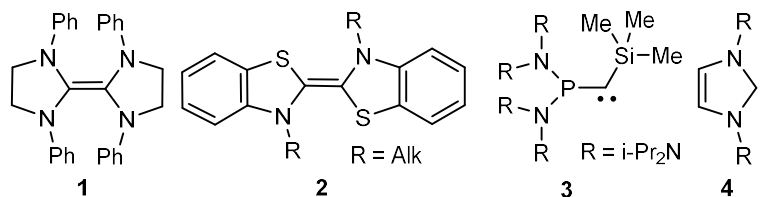
Ключові слова: енергії димеризації, гетероциклічні карбени, вплив структури.

1. Вступ

Карбени – високореактивні сполуки двовалентного вуглецю, які здатні до гетеромолекулярних і гомомолекулярних, передовсім димеризаційних, взаємодій. Вони в різній мірі проявляються, зокрема в синтезі карбенів, де часто превалюють над іншими чинниками і стають визначальними в стабільності ряду вільних карбенів.

Димеризація – одна з основних властивостей триплетних і синглетних карбенів [1–15]. В разі триплетних частинок реакція зумовлена взаємодією неспарених електронів, для синглетних – взаємодією електронної пари одної молекули карбену з

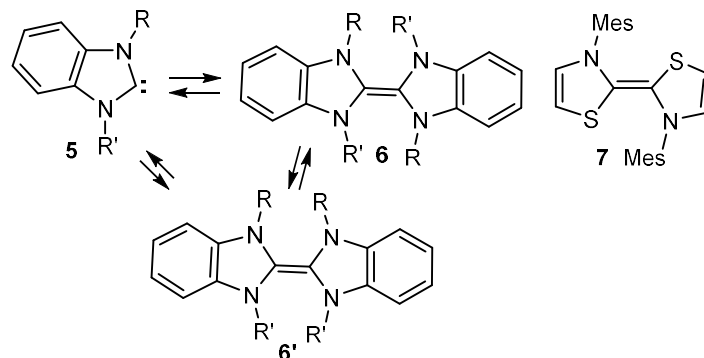
вакантною орбітальною другої. Перетворення найхарактерніше для нижчих карбенів, але Ванцлік вперше з'ясував, що димеризації підлягають і деякі гетероциклічні системи (наприклад, утворення димерів **1**, **2**) [15–17]. Пізніше було доведено, що більшість карбенів зазнає димеризації [4]. На рубежі 90-х років були синтезовані стабільні (вільні або індивідуальні) карбени, які, незважаючи на високу реактивність у різних напрямках, мало схильні або й не схильні до димеризації, завдяки стеричному екрануванню й електронному впливу основи молекули і замісників (**3**, **4**) [18–22].



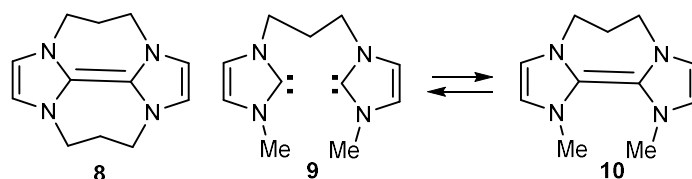
Стеричні ефекти замісників зумовлюють головню кінетичну, а електронні – термодинамічну стабільність карбенів. Кількісна оцінка цих ефектів досі викликає труднощі.

2. Димери карбенів

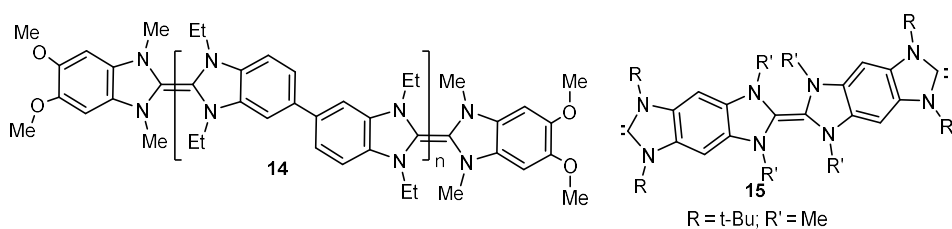
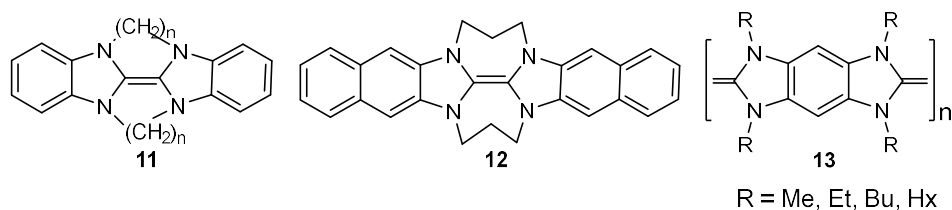
Для ряду карбенових сполук експериментально доведено наявність рівноваги між карбеновою та димерною формами залежно від умов і природи розчинника. У разі нагрівання димерів **6** вони іноді переходять у карбени **5** ($R = \text{Me}$). Значну дискусію викликало питання про можливість перехресної реакції димерів (крос-метатезису) ($6 \rightleftharpoons 6'$) [23]. За даними Ванцліка та Віберга така реакція не відбувається [24, 25], що свідчить про відсутність дисоціації димеру та рівноважного сполучення різних карбенів. Навпаки, Денк [26] показав, що реакція відбувається. Проти цього виступив Лемаль, який довів, що у відсутності електрофільних, зокрема протонівмісних каталітичних домішок крос-метатезис все ж таки не спостерігається [27]. З цим також узгоджуються факти легкої ініційованої димеризації в тіазоліліденовій системі **7** [28], в діамінокарбенах [29, 30], гетероциклічних конденсованих системах [31]. Відбувається також повільна димеризація за кімнатної температури в толуеновому розчині чистого 1,3-діізобутилбензімідазол-2-ілідену **5** ($R = i\text{-Bu}$) [32], який легко утворюється з відповідного тіону та металічних натрію або калію.



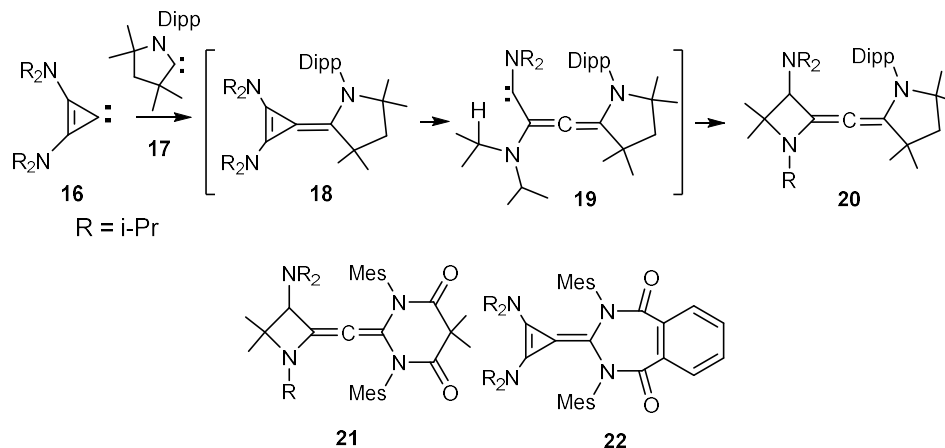
Татон і Чен виділили стабільний димер циклофанового імідазол-2-іліденового біскарбену з двома триметиленовими містками **8** та вільного біскарбену для тетраметиленового аналога [33], хоча сигнал карбенового атома вуглецю в спектрі ^{13}C ЯМР не знайдено. Те саме можна сказати також про нециклічний тетраметилен-містковий біскарбен цього ряду. В [34] доведено, що триметилен-містковий димер біскарбену **10**, отриманий при депротонуванні відповідної бісїмідазолієвої солі, існує у рівновазі з карбеном **9** приблизно порівну.



Як стабільні речовини описані бісбензімідазол-2-ілідени **6** [35], інші конденсовані аналоги **11**, **12**, які отримали Туммель і співавтори [36–38], полімерні бензен-діїмідазол-2-ілідени **13** [39, 40]. Отримано комбінації (**14**) диметоксипохідних димерів з полімерними карбенами [39]. Коли, з одного боку, біскарбен має нижчі алкільні замісники, а з іншого – стерично екрануючі, то утворюються біскарбени димерів **15**, з боку менш стерично розвинених замісників ($\text{R} = \text{Me}$).



Бертран і співавтори провели крос-сполучення карбенів різної природи між ароматичним 1,2-біс(діізопропіламіно)циклопропеніліденом **16** і рядом неароматичних карбенів (пірролідін-2-іліденами **17**, 3,5-діоксо-4*H*-піримідин-2-іліденами, та 1,5-діоксобензо[*e*]-2,4-діазепін-3-іліденами [41]. Реакція розпочинається з утворення аддукту типу **18** (аналог димеру) з наступною карбеновою рециклізацією тричленного циклу до чотиричленного, через інтермедіат **19** (**20**, **21**). В разі реакції бензодіазепіну такої перебудови не відбувається і кінцевим продуктом стає аддукт **22**.



3. Оцінки енергій димеризації

Серьйозне теоретичне зрушення в проблемі передбачення димеризації стабільних карбенів зроблено в праці Картера і Годдарда та інших [42, 43], які довели залежність енергій (ентальпій) димеризації від енергій їхнього синглет-триплетного розщеплення (E_{S-T}). Вони також запропонували для приблизної оцінки енергій димеризації різницю в енергії подвійного зв'язку в етилені та подвійної енергії E_{S-T} ($E_{dim} = 172 - 2E_{S-T}$). В основі підходу є уявлення, що синглетний карбен має перейти в триплетний стан, а триплетна частинка димеризується. Кассе і співавтори недавно використали цей підхід для оцінки енергій димеризації тетразолілідів (нормальних та аномальних) [44]. Ньюлаши детально проаналізував зв'язок вільних енергій димеризації для нижчих та найпростіших гетероциклічних карбенів від енергій стабілізації в ізодезмічній реакції з метаном [45]. Між ними відбувається хороша кореляція ($r = 0,994$), так що вільні енергії димеризації можна розрахувати за рівнянням $\Delta G_{dim} = 1,7769E_s - 183,14$. Автор вважає, що коли $E_s = 90$ ккал/моль (376,8 кДж/моль) [$\Delta G_{dim} = -23,2$ ккал/моль (-97,1 кДж/моль)], то карбени можуть бути синтезовані у стабільному стані з належними об'ємними замісниками. Істотно меншими вільні енергії димеризації виявилися для силіленів [46]. Кавалло та співавтори [47] знайшли зв'язок між стеричним параметром прихованого об'єму для гетероциклічних карбенів ($NHC_{ster.} = V_{bur}\%$) та електронним параметром ($NHC_{electr.} = E_{S-T}$) з енергією (ентальпією) димеризації $E_{dim} = A \cdot NHC_{ster.} + B \cdot NHC_{electr.} + C$. Наголошується, що оцінка ведеться тільки термодинамічної (не кінетичної) стабільності карбенів.

Зауважимо, що в [42, 43, 45, 47] розглядали димеризацію стосовно простих карбенових систем. У разі складніших сполук структура димерів може бути різною, внаслідок утворення ізомерів. Тому висновки щодо величин енергій димеризації за допомогою вищенаведених підходів можуть бути лише приблизними, бо ні енергія синглет-триплетного розщеплення карбенів, ні ентальпії ізодезмічних реакцій не залежать від конформацій димерів. Те ж можна сказати про стеричні чинники карбенів (наприклад, прихований об'єм). Прямим способом вирішення проблеми могло б бути визначення енергій димеризації розрахунковим способом, враховуючи конформації димерів.

У наступному розділі зосереджена увага на стабільності N,N' -дизаміщених імідазол-2-іліденив, одних з найстабільніших серед синтезованих індивідуальних карбенів, за розрахунками для них енергій димеризації авторами статті.

4. Імідазол-2-ілідени

З наведених літературних даних видно, що проблема димеризації карбенів є центральною в пошукові нових стабільних карбенових систем, зокрема як каталізаторів органічних реакцій, і, особливо, у складі карбенометалокомплексних сполук [8, 12, 13]. У цьому випадку вплив структури складних карбенових систем на їхню стабільність ще не вивчали. Використовуючи певні показники енергій димеризації, можна запропонувати шкалу сумарного електронного та стеричного впливу замісників на стабільність карбенів, відтак використовуючи її в дизайні карбенів за участю функціональних груп у синтетичній практиці. Варто зазначити, що в процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, дигідроазинів, які можуть приймати різні конформації.

Карбенові димери з різними замісниками при атомах нітрогену (несиметричні системи) можуть існувати в шести основних конформаціях (A–F), які при однакових замісниках вироджуються в три форми A', C', E' (рис. 1) (жирним і звичайним шрифтами зображено зв'язки різних замісників).

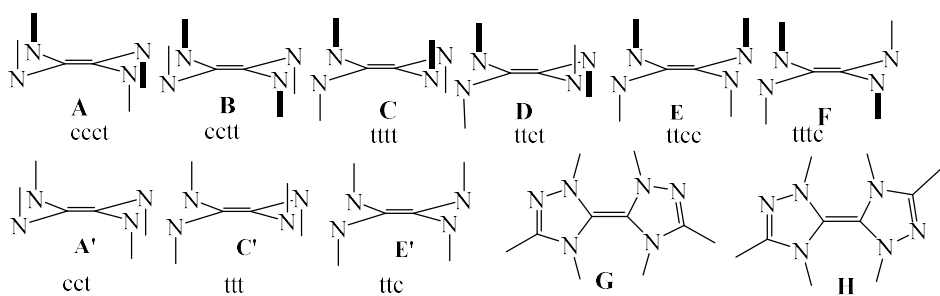


Рис. 1. Можливі конформації димерів дизаміщених карбенів та їхнє позначення.

Fig. 1. Possible conformations of dimers for disubstituted carbenes and their designations.

Для карбенових димерів азольного ряду з двома простими циклічними N -замісниками найвигідніші звичайно $tttt$ -конформації. Перший символ (с- або t-) означає *цис*- або *транс*-розташування N -замісників в одному з циклів стосовно умовної площини циклу; другий (с- або t-) – *цис*- або *транс*-розташування N -замісників в другому з циклів; третій – с- або t-розташування однотипних замісників стосовно подвійного зв'язку; четвертий – с- або t-розташування замісників стосовно умовної площини циклу по один бік від подвійного зв'язку. Для об'ємних замісників стабільнішою стає конформація $ccct$ (з *цис*-розташуванням N -замісників у кожному з циклів щодо умовної площини циклу). Для симетричних систем форми $tttt$ та $ccct$ вироджуються у ttt - і cct . Додатково можливе позначення *цис*- або *транс*- (с- або t-) розташування обох несиметричних циклів, коли асиметрію вносять інші атоми, не зв'язані з подвійним зв'язком (наприклад, для димерів 1,2,4-триазол-5-іліденив **G** або **H**).

Згадані конформаційні особливості не можуть враховуватися ні в енергіях стабілізації (бо в ізодесмічній реакції це не передбачається), ані в підході Картера і Годдарда (E_{S-T} – характеристика карбену і не може залежати від конформації димеру). В цьому випадку, крім того, енергія зв'язку $C=C$ в етилені не переноситься на інші сполуки. Тому єдиною залишається схема розрахунків енергій димеризації (енергій зв'язку $C=C$ в карбеноїдних димерах), де враховуються всі вищенаведені стереоізомери. Ці розрахунки громіздкі для складних систем. Імовірно тому в літературі досі дуже мало даних про енергії димеризації гетероциклічних карбенів, серед яких знайдено левовову частку стабільних сполук.

Відтак важливо знайти спрощений підхід, що за точністю не надто поступався би досі відомим.

Зауважимо, що величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в багатьох випадках відповідно до постулату Хеммонда [48] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

4.1. Методи розрахунків

Ми провели дослідження енергій (стандартних ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду гетероциклічних карбенових систем для оцінки не тільки впливу структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б допомогти спрямовувати вибір у синтетичному дизайнові стабільних карбенових структур. З цією метою використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціоналу густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, RHF). За своєю природою зазначені величини E_{dim} є сумарною функцією електронних і стеричних впливів на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу введено термін «електронний і стеричний параметр» (ESP). Цей показник може слугувати для побудови шкали ESP димеризаційної здатності карбенів, принаймні в рамках окремих їхніх класів, зокрема, в цьому випадку, певних рядів імідазолілідів.

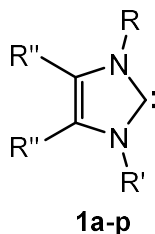
Дослідження проводили для гетероциклічних карбенів ряду імідазол-2-ілідів. В структуру сполук у певній конформації вводили різні замісники, проводили оптимізацію структури та вивчали дію чинників основної структури (гетероциклічний карбен і його димер у конформації cctt, ttcc або tttt) та замісників на величини ESP як різниць загальних (повних) енергій димеру та відповідних двох молекул карбенів. В низці випадків оптимізація таких конформерів дає складніші варіанти конформацій зі сплюсненими або трохи зігнутими фрагментами. Їх обговорюємо далі. У разі оптимізації стерично ускладнених ароматичних карбенових систем відбувається сплюснення циклу, зв'язаного з ароматичним ядром і тоді утворюються модифіковані форми згаданих конформацій (наприклад, c(pt)t(tp), p(tp)t(pt), (cp)(cp)t(tp), (tp)(tp)t(tp) тощо; де «р» означає майже планарне (сплюснене) розташування замісників (одного або двох) з ядром, а позначення в дужках – різні (с, t, р) розташування *N*-замісників у межах одного циклу або однотипних замісників в різних циклах].

Для складніших структур, зокрема димерів, виявилось неможливим отримати коректні значення ESP у рамках розрахункової схеми. Тому в цих випадках застосовували базис STO-3G для оптимізації структури, а енергії димеризації обчислювали за базисами 3-21G та 6-31G. Як виявили порівняння значень ESP, отриманих за такою комбінованою схемою та за базисом 3-21G, різниця виявилася найчастіше

незначною (4–6 кДж/моль) і лише в одному випадку була вище (24,3 кДж/моль), ніж в чистому варіанті 3-21G. На відміну від цього, комбіноване застосування напівемпіричного методу PM-3 та DFT, B3LYP5, 3-21G неефективне, бо дає дуже різні результати з розрахунками методом DFT. Для оцінки енергій вельми складних структур метод 3-21G, на відміну від 6-31G, також неприйнятний. Тому використання комбінованої схеми розрахунків STO-3G - DFT, B3LYP5, 3-21G та 6-31G для оцінки ESP треба вважати найкращим. На початку проведено порівняння експериментальних величин енергій подвійного зв'язку в етилені й енергії зв'язку в етані з їх розрахунковими значеннями різними методами. Найліпші результати для етилену дає метод 3-21G2P2D (743,2 кДж/моль), але базис 3-21G – не набагато гірші (756,2 кДж/моль): (за Картером і Годдардом [42] енергія зв'язку C=C в етилені 720 ± 8 кДж/моль при 298 K, в рівнянні Ньюлаші – 754 кДж/моль. Тому оцінки ESP вели в базисі 3-21G і порівнювали ці результати з даними в базисі 6-31G. Як з'ясувалось під час дослідження, дані в базисі 6-31G краще, ніж 3-21G описують здатність карбенів до димеризації. Для порівняння: енергія зв'язку C–C в етані за цим методом становить 408,7 кДж/моль (експериментальне значення 369 кДж/моль [49]). Можна бачити, що в більшості випадків величини енергії зв'язків C=C виявляються дещо завищеними, але це пов'язано з вимірюванням ентальпій, а не вільних енергій димеризації.

4.2. Шкала стабільності імідазол-2-іліденів до димеризації за показниками ESP

У таблиці подано енергії димеризації 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів **1a-p**, в яких один з замісників однаковий (метил, *трет*-бутил або бензгідрил). Це дає змогу їх порівнювати за вірогідністю до димеризації зі значень енергій зв'язків C=C і виявити вплив різних замісників на ESP цих карбенових систем.



Оцінки всіма методами виявили, що аліфатичні та ароматичні замісники в імідазол-2-іліденах **I** не сприяють утворенню стійких етиленових зв'язків. Як було показано вище, результати, отримані за методом 6-31G або STO-3G-6-31G є найкращими за точністю (остання колонка справа в табл.) та будуть обговорюватись далі.

Дослідження конформацій димерів монометилзаміщених імідазол-2-іліденів **1a-o** засвідчило, що форми *tttt* з нижчими замісниками у багатьох випадках вигідніші (з меншою величиною ESP) за *scct* (імовірно, в *scct*-конформації взаємодія метилу з іншим замісником в своєму ядрі є більшою, ніж з іншим замісником в другому ядрі). Але для ароматичних *Mes*- та *Dipp*-заміщених похідних найвигідніші сплюснені конформації, в яких метильні замісники звичайно перебувають у *транс*-кон-

формації, а ароматичні в близькій до планарної. На рис. 2 зображено розрахункові конформації cctt, tttt і cttt гіпотетичного димеру 1-(1-адамантил)-3-метилімідазол-2-ілідену **Ib**. В конформаційному аналізі карбенових димерів мають враховуватися в кожному випадку свої конформації. З наявних даних про величини ESP (табл.) для різних конформерів димерів у виборі стабільніших беремо до уваги ті, що менші, вони є енергетично вигіднішими.

Таблиця

Енергії димеризації 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів (в кДж/моль)^{1,2}

Table

Dimerization energies for 1,3-disubstituted imidazol-2-ylidenes (kJ/mol)^{1,2}

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	STO-3G, 3-21G	6-31G/STO-3G-6-31G*
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Ia	Me, Me, H	cct	-52,3	—	-26,6
Ia ³	Me, Me, H	ttt	—	—	-35,9
Ib	Me, <i>i</i> -Pr, H	cctt	-0,8	—	34,4
Ib	Me, <i>i</i> -Pr, H	tttt	—	—	-26,2
Ic	Me, 1-Ad, H	cctt	0,4	4,4	48,7*
Ic	Me, 1-Ad, H	tttt	—	—	56,6*
Ic	Me, 1-Ad, H	cttt	—	—	86,4*
Id	Me, <i>t</i> -Bu, H	cctt	9,3	14,0	58,0*
Id	Me, <i>t</i> -Bu, H	cctt	—	—	57,9
Id	Me, <i>t</i> -Bu, H	tttt	—	—	28,2
Ie	Me, Np, H	cctt	-19,2	—	12,3
Ie	Me, Np, H	tttt	—	—	12,4
If	Me, CPh ₃ , H	cctt	79,3	82,7	124,8*
If	Me, CPh ₃ , H	ctt(tc)	—	—	122,5*
Ig	Me, Mes, H	cctt	126,0	150,3	192,8*
Ig	Me, Mes, H	c(pt)t(tp) ⁴	—	—	-11,1
Ih	Me, Dipp, H	cctt	314,9	314,1	379,5*
Ih	Me, Dipp, H	p(tp)t(tp) ⁴	—	—	53,5
Ii	Me, Dbp, H	(cp)(cp)t(tp) ⁵	—	—	163,4*
Ii	Me, Dbp, H	(tp)(tp)t(tp) ⁴	—	—	-4,1*
Ij	Me, Ph, H	tttt	—	—	-20,5
Ij	Me, Ph, H	cctt	—	—	-22,1
Ik	Me, NMe ₂ , H	cctt	-30,8	—	3,7
Ik	Me, NMe ₂ , H	tttt	—	—	-20,1
Ik	Me, NMe ₂ , H	ttct	—	—	-7,0
Il	Me, <i>Ni</i> -Pr ₂ , H	cctt	—	—	-15,1
Il	Me, <i>Ni</i> -Pr ₂ , H	tttt	—	—	41,9
Im	Me, <i>Pr</i> Bu ₂ , H	cctt	18,2	—	39,2
Im	Me, <i>Pr</i> Bu ₂ , H	tttt	—	—	47,5
In	Me, PAd ₂ , H	cctt	—	123,0	149,8*
In	Me, PAd ₂ , H	ctt(tc) ⁴	—	—	43,4*
Io	Me, P(<i>i</i> -Pr ₂ N) ₂ , H	cctt	—	—	15,2

Закінчення табл.

1	2	3	4	5	6
Io	Me, P(<i>i</i> -Pr ₂ N) ₂ , H	ctt(tc) ⁴	–	–	–36,8*
Ia'	<i>t</i> -Bu, Me, H	cctt	–	–	59,2
Ia'	<i>t</i> -Bu, Me, H	tttt	–	–	28,2
Ib'	<i>t</i> -Bu, <i>i</i> -Pr, H	cctt	49,3	–	103,2
Ib'	<i>t</i> -Bu, <i>i</i> -Pr, H	tttt	–	–	56,2*
Ic'	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, H	cctt	68,7	76,4	147,9*
Ic'	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, H	ttct	–	–	171,5*
Id' ³	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	ttt	98,7	96,7	146,9*
Id'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	cct	–	–	145,0*
Ie'	<i>t</i> -Bu, Np, H	cctt	39,4	–	89,8
Ie'	<i>t</i> -Bu, Np, H	tttt	–	–	82,5*
If'	<i>t</i> -Bu, CPh ₃ , H	cctt	–	179,5	241,9*
Ig'	<i>t</i> -Bu, Mes, H	cctt	194,6	201,1	269,9*
Ig'	<i>t</i> -Bu, Mes, H	tttc	–	–	361,3*
Ih'	<i>t</i> -Bu, Dipp, H	cctt	326,1	332,6	410,5*
Ii'	<i>t</i> -Bu, Dbp, H	(tp)tt(ct) ⁴	–	354,5	438,0*
Ii'	<i>t</i> -Bu, Dbp, H	ctt(tc) ⁵	–	–	431,6*
Ik'	<i>t</i> -Bu, NMe ₂ , H	cctt	31,3	–	97,6
Ik'	<i>t</i> -Bu, NMe ₂ , H	tct ³	–	–	85,1*
Il'	<i>t</i> -Bu, Ni-Pr ₂ , H	cct ³	–	4,8	97,4*
Il'	<i>t</i> -Bu, Ni-Pr ₂ , H	tttt	–	–	68,3*
Im'	<i>t</i> -Bu, PrBu ₂ , H	cctt	116,4	116,4	164,2*
In'	<i>t</i> -Bu, PAd ₂ , H	cctt	–	116,4	176,2*
Ip'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -C ₄ F ₉ , H	tttt	60,1	–	176,9
Ip'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -C ₄ F ₉ , H	cctt	–	–	316,6
Ia''	CHPh ₂ , Me, H	tttt	–	–	79,5
Ib''	CHPh ₂ , <i>i</i> -Pr, H	tttt	–	–	71,7
Id''	CHPh ₂ , <i>t</i> -Bu, H	tp ⁴	–	–	192,3
Ig''	CHPh ₂ , Mes, H	ctt(ct) ⁴	–	–	95,6
Ih''	CHPh ₂ , Dipp, H	ctt(ct) ⁴	–	–	242,3
Ii''	CHPh ₂ , Dbp, H	cctt ^{3,6}	–	–	310,4

Примітки:

¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопентил; Mes – мезитил, Dipp – 2,6-діізопропілфеніл, Dbp – 2,6-добензгідрилфеніл.²Конформації гетероциклів **Ig**, **h**, **i**, **Ig'**, **h'**, **i'**, **Ig''**, **h''**, **i''** сплюснені в зоні приєднання ароматичних кілець.³Синтезовані сполуки;⁴Отримано під час оптимізації структури димеру в конформації tttt-t.⁵Отримано під час оптимізації структури димеру в конформації cctt-t.⁶Один з циклів з'єднаний з іншим під тупим кутом.

За даними табл. функціональні групи за сумарним електронним і стеричним впливом на димеризацію монометилзаміщених імідазол-2-іліденив **Ia-o** в порядковій шкалі ESP (величини в кДж/моль, розраховані в базисі 6-31G) розташовуються

в наступний ряд зі зниженням стабільності карбенів щодо димеризації (всі позитивні та невеликі негативні значення відповідають можливості виділення сполук в індивідуальному стані)

CPh_3 (ctt(tc), 122,6) > Dipp (p(tp)t(tp), 53,6) > 1-Ad (ccct, 48,5) > PAd₂ (ctt(tc), 47,7) > PtBu₂ (ccct, 39,3) > *t*-Bu (tttt, 28,0) > Np (ccct, 12,1) > Dbp (tp)(tp)p(tp), -4,2) > Mes (c(pt)t(tp), -11,1) > NiPr₂ (ccct, -15,1) > NMe₂ (tttt, -20,1) > Ph (ccct, -22,2) > *i*-Pr (tttt, -26,4) > Me (ttt, -36,0) > P(*i*-Pr₂N)₂ (ctt(tc), -36,8).

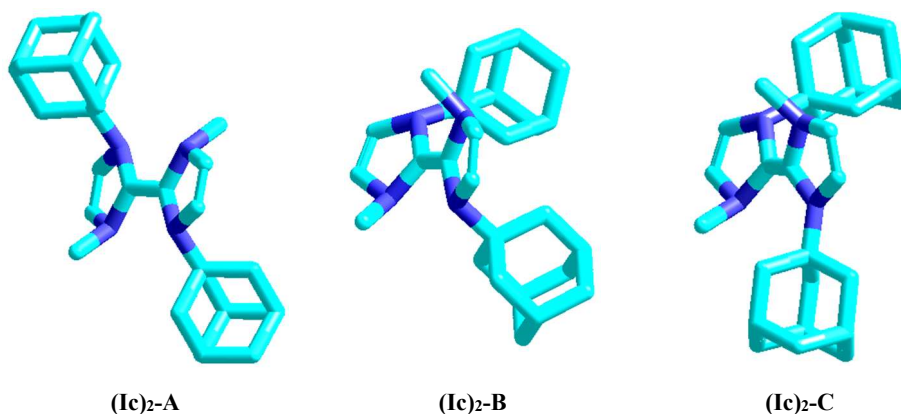


Рис. 2. Розрахункові конформації cctt (A), tttt (B) та cttt (C) димеру Ic (тут і далі атоми водню прибрані для простоти).

Fig. 2. Calculated conformations cctt (A), tttt (B) and cttt (C) for dimer Ic (here and further the hydrogen atoms have been deleted for simplicity).

Звертає на себе увагу маленький сумарний електронний і стеричний вплив біс(діізопропіламіно)фосфанільної групи, що ймовірно зумовлено великим розміром атома фосфору, який через додатковий атом азоту значно віддаляє стерично об'ємні групи від маленької метильної групи. Групами з найвищим стеричним і електронним ефектами в цьому ряді є тритильна (CPh₃), Dipp, 1-Ad, PAd₂, PtBu₂.

Для моно-*трет*-бутилзаміщених імідазол-2-іліденів **Ia'-n'**, **p'** (за тим самим базисом) найстабільнішими у випадках маленьких замісників є теж tttt-конформації, але частіше scctt-конформації (в цій конформації взаємодія *трет*-бутилу з іншим замісником у своєму ядрі є меншою, ніж з іншим замісником в другому ядрі). Серед об'ємних замісників ми знайшли лише два винятки з цього спостереження – *t*-C₄F₉ – *t*-Bu, dbp – *t*-Bu – похідні **II'**, **p'**. Сплощена (tp)tt(ct)-конформація для Dbp-*t*-Bu сполуки **II'** лише трохи вигідніша, але різниця в енергіях з ctt(tc)-конформером невелика (ΔESP 6 кДж/моль). То ж ряд функціональних груп за впливом на стабільність моно-*t*-Bu-заміщених імідазол-2-іліденів у шкалі ESP виглядає так:

Dbp ((tp)tt(ct), 431,8) > Dipp (ccct, 410,5) > Mes (ccct, 269,9) > CPh₃ (ccct, 241,8) > PAd₂ (ccct, 176,2) ≈ *t*-C₄F₉ (tttt, 177,0) > PtBu₂ (ccct, 164,0) > 1-Ad (ccct, 147,7) ≈ *t*-Bu (cct, 145,2) > NMe₂ (ttct, 84,9) > Np (tttt, 82,4) > NiPr₂ (tttt, 68,2) > *i*-Pr (tttt, 56,1) > Me (tttt, 28,0).

У цьому випадку стерично ускладнені ароматичні групи Dbp, Dipp, Mes вже стають впливовішими на величини ESP, ніж такі об'ємні групи, як PAd₂, PtBu₂ і тритил (CPh₃).

Ще кілька прикладів наведемо для димерів N-бензгідрилзаміщених імідазол-2-іліденив **Ia''**, **b''**, **d''**, **g''**– **i''**. Для них найвигіднішими конформаціями стають tttt, ttct та їхні сплюснені структури для метильного ізопропільного, *трет*-бутильного та мезитильного замісників та конформація ctt(ct) для стерично ускладненіших Dipp і Dbp-груп. Отримуємо такий ряд впливу функціональних груп на стабільність карбенів у порядковій шкалі ESP:

Dbp (cctt, 310,5) > Dipp (ctt(ct), 242,3) > t-Bu (tppt, 192,5) > Mes (ctt(ct), 95,8) > Me (tttt, 79,5) > i-Pr (tttt, 71,6).

Різниця в ESP у наведених рядах полягає в рівні взаємодії замісників з метильною, *трет*-бутильною та бензгідрильною групами. Об'ємні ароматичні замісники стерично сильніше взаємодіють з *трет*-бутильною й особливо з бензгідрильною групами. Тому, наприклад, Dbp-група, що виглядала слабшою, ніж більшість замісників, у першому ряді впливу замісників, стає найсильнішою в другому та ще сильнішою в третьому. Очевидно, що подальше ускладнення структури введенням додаткових ароматичних груп (наприклад, для біс-Dbp похідних) має ще посилювати взаємодію і підвищувати показник ESP. Таке передбачення повністю узгоджується з величинами прихованих об'ємів за Ноланом, де показник %V_{bur} сягає 53 для dbmp₂-імідазол-2-іліденових комплексів проти 44,5 для dipp₂- та 36,5 для mes₂-заміщених [50]. Тобто, вплив електронних чинників замісника на стабільність ароматичних похідних імідазол-2-іліденив (який можна оцінити, наприклад, за даними спорідненостей до протона або за електронними параметрами Толмана [51]) не є основним, а стеричний – домінуючий. Варто зазначити, що всі сполуки ряду мають близьку електронну стабілізацію імідазоліліденового циклу, а вищенаведений висновок стосується лише впливу замісників на стабільність цих сполук.

Отож, на підставі параметрів ESP енергій димеризації можна запропонувати порядкову шкалу сумарного електронного та стеричного впливу замісників на стабільність карбенів, відтак використовуючи її в дизайні карбенів за участю функціональних груп у синтетичній практиці. Безумовно, величини ESP залежать не тільки від виду та конформації замісників, а й від типу карбену (природи гетероциклу – ароматичності, наявності, кількості та виду гетероатомів тощо). У цьому випадку дані отримали для імідазол-2-іліденив **I**. Але певною мірою зазначені впливи мають бути схожими й для інших типів карбенів.

Зазначимо, що відомі експериментальні дані про електронний вплив карбенів у комплексах [51, 52] (електронний параметр Толмана TEP за частотами карбонільного поглинання карбонільних комплексів металів) діють також у рамках тільки одного виду комплексу з одним металом і можуть перераховуватися для споріднених комплексів інших металів за лінійними залежностями. Оцінка стеричного впливу карбенів у комплексах ведеться найчастіше за прихованими об'ємами V_{bur}% [50] (об'єм, який займає ліганд у сфері, в якій атом металу розташований у вершині). Обидва варіанти оцінки характеризують не стільки замісники, скільки карбен (або інший ліганд) як ціле, хоча величини TEP та V_{bur}% і залежать від типу замісників.

Зіставлення значень ESP споріднених замісників з різними стеричними ефектами **If-j** (CPh₃, Ph, Mes, Dipp, Dbr) для всіх рядів виявили зростаючу стабільність систем з більшим стеричним екрануванням. Зростання стеричного екранування у разі переходу від Mes до Dipp-заміщених похідних (**Ig,h**, **Ig',h'**, **Ig'',h''**) відбувається за незначного падіння електронодонорного впливу, який випливає з трохи знижених значень протонної спорідненості для Dipp-сполук [53,54]. Тобто, за такого переходу (**g→h**) простежується не тільки кінетична, а й термодинамічна стабілізація.

5. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (показники ESP) можуть слугувати цінним критерієм для пошуку стабільних структур карбенів. Ці показники несуть інформацію про їхню здатність до димеризації. Зі збільшенням значення показника ESP димеризаційна здатність карбенів знижується (вони стають стабільнішими системами).
2. Розрахункові величини ESP засвідчують, що:
 - системи з більшим стеричним екрануванням стабільніші до димеризації;
 - імідазол-2-ілідени належать до високостабільних до димеризації карбенових систем;
 - запропоновано порядкову шкалу ESP впливу замісників на стабільність імідазол-2-іліденів.
3. Отримані дані з ESP для імідазол-2-іліденів виявили, що стерична стабілізація карбенів зумовлена не тільки кінетичними, а й термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію системи.

Робота виконана в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22-19).

ЛІТЕРАТУРА

1. Kirmse W. Chemistry of carbenes. Moscow: Mir. 1966. 324 p.
2. Nefedov O. M., Ioffe A. I., Menchikov L. G. Chemistry of carbenes. Moscow: Khimiya. 1990. 303 p.
3. Herrmann W.A., Kocher K. N-Heterocyclic carbenes // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. Vol. 36. P. 2162–2187 (<https://doi.org/10.1002/anie.199721621>).
4. Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G. Stable carbenes // Chem. Rev.— 2000. Vol. 100. P. 39–92 (<https://doi.org/10.1021/cr940472u621>).
5. Vignolle J., Cattoen X., Bourissou D. Stable Noncyclic Singlet Carbenes // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. P. 3333–3384 (<http://doi.org/10.1021/cr800549j>).
6. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 8810–8849 (<http://doi.org/10.1002/anie.201000165>).
7. Martin D., Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry // Organometallics. 2011. Vol. 30. P. 5304–5313 (<http://doi.org/10.1021/om200650x>).
8. Jahnke M. C., Hahn F. E. RSC Catalysis, Ser. 6: N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools, Diez-Gonzalez, S. Ed.; RSC. 2011; Chapter 1. P. 1–41 (<http://doi.org/10.1039/9781782626817>).

9. Carbene chemistry. From fleeting intermediates to powerful reagent, *Bertrand G.* Ed.; Fontis Media. 2002. 303 p. (<http://doi.org/10.1021/ja0252882>).
10. *Kirmse W.* The Beginnings of N-Heterocyclic Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8798–8801 (<http://doi.org/10.1002/anie.201001658>).
11. *Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature*. 2014. Vol. 510. P. 485–496 (<http://doi.org/10.1038/nature13384>).
12. *Kühl O.* Functionalised N-heterocyclic carbene complexes. John Wiley & Sons Ltd. 2010. 353 p.
13. *Korotkikh N., Shvaika O.* Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing. 2015. 385 p.
14. *Korotkikh N. I., Cowley A. H., Clyburne J. A.C., Robertson K. N., Sabarov V. Sh., Glinyanaya N. V., Rayenko G. F., Shvaika O. P.* Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // *Arkivoc*. 2017. № 1, P. 257–355 (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).
15. *Shvaika O.P., Korotkikh N.I., Aslanov A.F.* Heteroaromatic carbenes // *Chem. Heter. Compd.* 1992. № 9. P. 1155–170 (in Russian) (<https://doi.org/10.1007/BF00531470>).
16. *Wanzlick H.-W.* Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1962. Vol. 1. P. 75–80 (<https://doi.org/10.1002/anie.196200751>).
17. *Wanzlick H.-W., Schikora E.* Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie // *Angew. Chem.* 1960. Vol. 72. P. 494–500 (<https://doi.org/10.1002/ange.19600721409>).
18. *Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G.* Analogous α, α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 6463–6466 (<http://doi.org/10.1021/ja00227a028>).
19. *Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand G.* [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989. Vol. 28. P. 621–622 (<http://doi.org/10.1002/anie.198906211>).
20. *Gillette G.R., Baceiredo A., Bertrand G.* Spontaneous formation of stable phosphino(silyl) carbenes from unstable diazocompounds // *Angew. Chem.* 1990. Vol. 102. P. 1486–1488 (<https://doi.org/10.1002/anie.199014291>).
21. *Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M.* A stable crystalline carbene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 361–363 (<http://doi.org/10.1021/ja00001a054>).
22. *Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M.* Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 5530–5534 (<http://doi.org/10.1021/ja00040a007>).
23. *Hahn F. E., Jahnke M. C.* Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 3122–3172 (<http://doi.org/10.1002/anie.200703883>).
24. *Wanzlick H. W., Kleiner H. J.* Energiearme Carbene // *Angew. Chem.* 1963. Vol. 75. P. 1204 (<https://doi.org/10.1002/ange.19630752406>).
25. *Wiberg N.* Tetraaminoethylenes as Strong Electron Donors // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1968. Vol. 7. P. 766–779 (<https://doi.org/10.1002/anie.196807661>).
26. *Denk M. K., Hatano K., Ma M.* Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: a reinvestigation // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. P. 2057–2060 ([https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00164-1)).
27. *Liu Y., Lindner P. E., Lemal D. M.* Thermodynamics of a Diaminocarbene-Tetraaminoethylene Equilibrium // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 10626–10627 (<https://doi.org/10.1021/ja9922678>).
28. *Arduengo A. J., III, Goerlich J. R., Marshall W. J.* A stable thiazol-2-ylidene and its dimer // *Lieb. Ann. Chem. Rec.* 1997. P. 365–374 (<https://doi.org/10.1002/jlac.199719970213>).

29. Alder R. W., Blake M. E., Oliva J.M. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about C_{carbene}-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and ¹³C NMR Shifts // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 11200–11211 (<http://doi.org/10.1021/jp9934228>).
30. Alder R. W., Chaker L., Paolini F. P. V. Bis(diethylamino)carbene and the mechanism of dimerisation for simple diaminocarbenes // Chem. Commun. 2004. P. 2172–2173 (<http://doi.org/10.1039/B409112D>).
31. Ma Y., Wei S., Lan J., Wang J., Xie R., You J. Pyrido[1,2-a][1,2,4]triazol-3-ylidenes as a New Family of Stable Annulated N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Reactivity, and Their Application in Coordination Chemistry and Organocatalysis // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. P. 8256–8264 (<http://doi.org/10.1021/jo801349d>).
32. Hahn F.E., Wittenbecher L., Van D.L., Frolich R. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 541–544 ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B)).
33. Taton T. A., Chen P. A stable tetraazafulvalene // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. Vol. 35. P. 1011–1013 (<https://doi.org/10.1002/anie.199610111>).
34. Jolly P. I., Zhou S., Thomson D. W., Garnier J., Parkinson J. A., Tuttle T., Murphy J. A. Imidazole-derived carbenes and their elusive tetraazafulvalene dimers // Chem. Sci. 2012. Vol. 3. P. 1675–1679 (<https://doi.org/10.1039/C2OB25116G>).
35. Cetinkaya E., Hitchcock P. B., Kucukbay H., Lappert M. F., Al-Juaid S. Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes RhCl(L^R)₃ and [RhCl(COD)L^R] (L^R = dCN(Me)(CH)₄Me-o) and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L₂^R and its salt [L₂^R][BF₄] // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 481. P. 89–95 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)85013-5)).
36. Shi Z., Thummel R. P. Bridged Dibenzimidazolinylienes as New Derivatives of Tetraaminoethylene // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. P. 2741–2744 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00386-Q](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00386-Q)).
37. Shi Z., Thummel R. P. N,N'-Bridged Derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 5935–5945 (<http://doi.org/10.1021/jo00123a034>).
38. Shi Z., Thummel R. P. An aza-analogue of TTF: 1,1';3,3'-bistrimethylene-2,2'-diimidazolinylidene // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. P. 2357–2360 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00290-0](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00290-0)).
39. Kamplane J.W., Bielawski C. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization // Chem. Commun. 2006. P. 1727–1729 (<http://doi.org/10.1039/b518246h>).
40. Kamplane J.W., Lynch V.M., Bielawski C. Synthesis and Study of Differentially Substituted Dibenzotetraazafulvalenes // Org. Lett. 2007. Vol. 9. P. 5401–5404 (<http://doi.org/10.1021/ol702230r>).
41. Weinstein C. M., Martin C. D., Liu L., Bertrand G. Cross-Coupling Reactions between Stable Carbenes // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 6550–6553 (<https://doi.org/10.1002/anie.201404199>).
42. Carter E.A., Goddard W.A. Relation between Singlet-Triplet Gaps and Bond Energies // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 998–1001 (<http://doi.org/10.1021/j100278a006>).
43. Malrieu J. P., Trinquier G. Trans-bending at double bonds. Occurrence and extent // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 5916–5921 (<http://doi.org/10.1021/ja00197a061>).
44. Rezaee N., Ahmadi A., Kassae M. Z. Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 13224–13233 (<https://doi.org/10.1039/C5RA21247B>).
45. Nyulaszi L., Veszpremi T., Forro A. Stabilized carbenes do not dimerize // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 3127–3129 (<https://doi.org/10.1039/B003588M>).

46. Olah J., Veszpremi T. Relationship between stability and dimerization ability of silylenes // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 686. P. 112–117 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00534-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00534-5)).
47. Poater A., Ragone F., Giudice S., Costabile C., Dorta R., Nolan S. P., Cavallo L. Thermodynamics of N-Heterocyclic Carbene Dimerization: The Balance of Sterics and Electronics // Organometallics. 2008. Vol. 27. P. 2679–2681 (<http://doi.org/10.1021/om8001119>).
48. Hammond G. A correlation of reaction rates // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 334–338 (<https://doi.org/10.1021/ja01607a027>).
49. Gordon A., Ford R. The chemist's companion, New-York: Wiley. 1972. 541 p (in Russian).
50. Clavier H., Nolan S. P. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 841–861 (<https://doi.org/10.1039/B922984A>).
51. Nelson D. J., Nolan S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 6723–6753 (<https://doi.org/10.1039/C3CS60146C>).
52. Tolman C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis // Chem. Rev. 1977. Vol. 77. P. 313–348 (<https://doi.org/10.1021/cr60307a002>).
53. Korotkikh N. I., Saberov V. Sh., Rayenko G. F., Shvaika O. P. Proton affinity of heterocyclic carbenes // Scientific notes of V. Gnatyuk Ternopil national pedagogic university. 2016. Vol. 23. P. 3–11 (in Ukrainian) (http://catalog.library.tnpu.edu.ua/naukovi_zapusku/himiya/2016_23.pdf).
54. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Saberov V.Sh., Popov A.F., Shavaka O.P. Proton affinity of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms // Ukrainian chemical journal. 2018. Vol. 84, № 11. P. 31–43 (in Ukrainian) (<https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/10/1-2018>).

SUMMARY

Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Oles SHVAIKA²

DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY.
I. IMIDAZOL-2-YLIDENES.

¹Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094 Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

²L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160 Kyiv, Ukraine

A review of the dimerization reactions of carbenes and methods for their studies is given. The basic types of heterocyclic carbene dimers, which have been isolated and described up today, the types of carbenes that do not undergo dimerization, dimeric biscarbenes, cyclophanic dimers and polycarbenes, are presented. The mechanism of dimers formation on the example of interaction of carbenes of different nature is determined including the cases of recyclization reactions of cyclopropenylidene derivatives. It was described the approaches to the determination of the dimerization energy via the singlet-triplet splitting energies (the approach of Carter and Goddard, Kassae), via the enthalpies of isodesmic reactions with methane and the linear equations between the electron and steric parameters of substituents for relatively simple carbenes (Nyulaszi). The energy of dimerization (electronic and steric parameter ESP) is first used in the work to assess the stability of the complicated substituted carbenic system of imidazol-2-ylidenes. The quantum-chemical calculation results of the dimerization energies of known and new promising carbenes of a series of imidazol-

2-ylidenes are estimated in this work using the DFT method (B3LYP5, 3-21G та 6-31G, RHF). The scale of influence of substituents on the stability of carbenes in a series of imidazol-2-ylidenes has been developed. For 1-*tert*-butyl substituted compounds, the following range of substituents is observed for the ESP: Dbp > Dipp > Mes > CPh₃ > PAd₂ ≈ t-C₄F₉ > PtBu₂ > 1-Ad ≈ t-Bu > NMe₂ > Np > NiPr₂ > i-Pr > Me. For 1-benzhydryl substituted substituted the series is as follows: Dbp > Dipp > t-Bu > Mes > Me > i-Pr. For 1-methyl substituted compounds the next row is given: CPh₃ > Dipp > 1-Ad > PAd₂ > PtBu₂ > t-Bu > Np > Dbp > Mes > NiPr₂ > NMe₂ > Ph > i-Pr > Me > P(i-Pr₂N)₂). Based on the values of the dimerization energies, conclusions are made regarding the effect of the heterocyclic nucleus on the stability of carbenes. Imidazol-2-ylidenes are among the most stable according to this property. It is shown that the steric influence of the substituents affects not only the kinetic, but also the thermodynamic stabilization of the carbenes.

Keywords: dimerization energies, heterocyclic carbenes, effect of structure.

Стаття надійшла 30.04.2019.
Після доопрацювання 25.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 547.7+547.78+547.79

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.023>

**Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вагіз САБІРОВ¹, Василь ЄНІЯ²,
Наталія ГЛИНЯНА², Максим НЕЧИТАЙЛОВ¹, Олесь ШВАЙКА²**

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ. II. N,N'-ДИЗАМІЩЕНІ АЗОЛІДЕНИ ТА СИСТЕМИ З ПІДВИЩЕНОЮ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІСТЮ

¹Інститут органічної хімії НАН України,
Мурманська, 5, 02094 Київ, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Розрахункові величини енергій димеризації (показник ESP) застосовують у роботі для оцінки стабільності складних карбенових систем симетричних азоліліденив та систем з підвищеною електронодонорністю. На підставі величин енергій димеризації зроблено висновки стосовно ефекту гетероциклічного ядра на стійкість карбенів. З'ясовано, що найвищу стабільність до димеризації виявляють системи імідазол-2-іліденив та 1,2,4-триазол-5-іліденив. Ряд впливу замісників на стабільність симетричних імідазол-2-іліденив: *Dipp* (ttt, 178,7) > *t-Bu* (cct, 145,2) > *1-Ad* (cct, 141,8) > *Mes* (ttt, 55,7) > *n-Me₂NC₆H₄* (ttt, 37,2) > *Nr* (ttt, 33,1) > *i-Pr* (ttt, -29,8) > *Ph* (cct, -34,3) > *Me* (ttt, -36,0). Електронодонорні замісники та стеричне екранування збільшують значення ESP і стабільність карбенів. Кон'юговані біс-1,2,4-триазол-5-ілідени стабільніші за відповідні моноциклічні карбени. Визначена структурна умова стабільності систем піридин-2-іліденив, піразол-5-іліденив, пірролідин-2-іліденив, циклічних та ациклічних діамінокарбенів – наявність стерично екрануючих N-замісників. Піридин-2-ілідени, піразол-5-ілідени, пірролідин-2-ілідени – децю дестабілізовані щодо імідазол-2-іліденив і можуть стати стійкішими зі стерично екрануючими замісниками. Аміногрупи у 3,5-положеннях стабілізують піридин-2-ілідени, але споріднені C-замісники діють набагато слабше. Стабілізації пірролідин-2-іліденив сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центра та стеричний захист з боку N-замісника. Ароматичні групи біля атомів нітрогену стабілізують діамінокарбени. Стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів, підвищуючи її.

Ключові слова: енергії димеризації, гетероциклічні карбени, вплив структури.

1. Вступ

Димеризація – основна властивість триплетних і синглетних карбенів [1, 2]. Таке перетворення характерне для нижчих і для карбо- та гетероциклічних карбенів. У першій праці цієї серії [3] ми проаналізували літературні дані з питання про димеризацію карбенів. Вони показують, що вплив структури складних карбенових сис-

тем на їхню стабільність ще не вивчали. В даній роботі ми зосередили увагу на стабільності N,N' -дизаміщених азоліліденів, враховуючи симетричні карбенові системи, на стабільності систем з підвищеною електронодонорністю – піридин-2-іліденів, піразол-5-іліденів, пірролідін-2-іліденів, циклічних та ациклічних діамінокарбенів, частина з яких вже відомі на окремих прикладах синтезованих індивідуальних карбенів.

У процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, які можуть приймати різні конформації. Можливий конформаційний склад подано в [3]. Величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в ряді випадків відповідно до постулату Хеммонда [4] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

1.1. Методи розрахунків. Ми провели дослідження енергій (ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду гетероциклічних карбенових систем, щоб оцінити не тільки вплив структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б допомогти спрямовувати вибір у синтетичному дизайні стабільних карбенових структур. Для цього використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціонала густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, STO-3G, RHF). За своєю природою зазначені величини E_{dim} є сумарною функцією електронних і стеричних впливів на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу введено термін «електронний і стеричний параметр» (ESP). Цей показник може слугувати для побудови шкали ESP димеризаційної здатності карбенів, принаймні в рамках окремих їхніх класів, зокрема певних рядів імідазоліліденів [3].

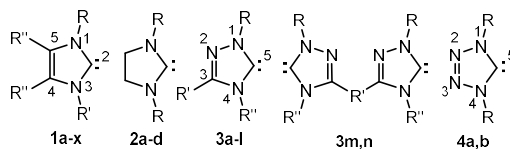
Розрахункові підходи, які застосовували у цій праці, аналогічні наведеним в [3].

2. Результати та їхнє обговорення

2.1. Стабільність N,N' -дизаміщених азоліліденів

Продовжуючи дослідження стабільності до димеризації азоліліденів, розглянемо дані розрахунків показників ESP для ряду N,N' -дизаміщених азоліліденів (див. табл. 1).

Характерна особливість азоліліденів щодо димеризації полягає у пониженні значень ESP симетричних (тобто з однаковими N -замісниками) ароматичних похідних імідазол-2-іліденів **1a-l** (див. табл. 1) стосовно несиметричних аналогів, імовірно, завдяки істотному видовженню ланцюга кон'югації в димерах порівняно з відповідними карбенами. Так, для 1,3-димезитильного та *dipp*₂-похідних імідазол-2-ілідену **1g,h** ESP становить у базисі 6-31G всього 55,7 та 178,5 кДж/моль, тоді як для *Mes*- (**1g**) та *Dipp-трет*-бутильних (**1h**) похідних 269,9 та 410,5 кДж/моль, відповідно. На користь цієї версії свідчить і те, що для аліфатичних похідних пониження ESP майже не спостерігається.



Приклади розрахункових конформацій димерів імідазол-2-іліденів і 1,2,4-триазол-5-іліденів зображено на рис. 1.

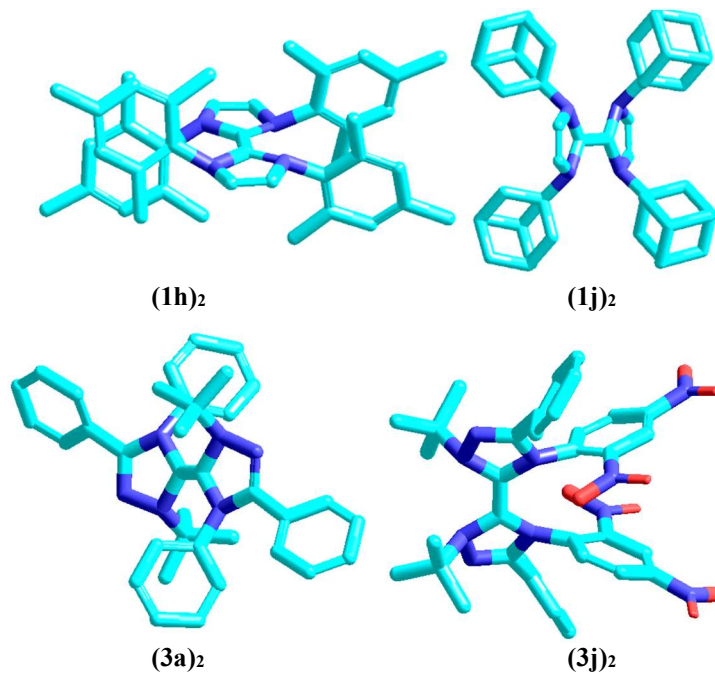


Рис. 1. Розрахункові конформації димерів **1h** (ttt), **1j** (cct), **3a** (ccct-t) та **3j** (ccct-c).

Fig. 1. Calculated conformations of dimers **1h** (ttt), **1j** (cct), **3a** (ccct-t) and **3j** (ccct-c).

Таблиця 1

Величини ESP для симетричних імідазол-2-іліденів,
1,3,4-тризаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів і тетразол-5-іліденів (в кДж/моль)¹

Table 1

Values of ESP for symmetrical imidazol-2-ylidenes, 1,3,4-trisubstituted 1,2,4-triazol-5-ylidenes and tetrazol-5-ylidenes (kJ/mol)¹

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	STO-3G 3-21G	6-31G або STO-3G 6-31G*
1a	Me, Me, H	cct	-52,3	—	-26,6
1a ²	Me, Me, H	ttt	—	—	-35,9
1b ²	Me, Me, Me	cct	-49,3	—	-46,1
1b	Me, Me, Me	ttt	—	—	-45,5
1c ²	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr, H	ttt	—	—	-7,2*
1c	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr, H	cct	—	—	113,8*
1d	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	ttt	98,7	—	146,9*

Закінчення табл. 1

Карбен	<i>R, R', R''</i>	Конформація димеру	3-21G	STO-3G 3-21G	6-31G або STO-3G 6-31G*
1d²	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	cct		–	145,0*
1e	Np, Np, H	ttt	–5,9	–	33,1
1e	Np, Np, H	cct	–	–	58,0*
1f	Ph, Ph, H	ttt	–51,8	–	–25,5*
1f	Ph, Ph, H	cct	–	–	–26,6*
1g	<i>n</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ , <i>n</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ , H	cct	–	–	37,4
1h²	Mes, Mes, H	ttt	24,1	25,6	55,7*
1i²	Dipp, Dipp, H	ttt	119,0	119,0	178,5*
1j²	1-Ad, 1-Ad, H	cct	–	65,4	141,9*
1j	1-Ad, 1-Ad, H	ttt	–	–	184,3*
1k²	1-Ad, 1-Ad, Ph	cct	79,0	–	143,9*
1k	1-Ad, 1-Ad, Ph	ttt	–	–	342,3*
1l	Me, Me, Ph	ttt	–	–	–34,4
2a	Ph	ttt	–	–	–78,4*
2b²	Mes	ttt	–	–	–17,1*
2c²	Dipp	ttt	–	–	187,7*
2d	1-Ad	cct	–24,1	–	63,9*
2f	<i>t</i> -Bu	cct	38,5	–	55,8*
3a	<i>t</i> -Bu, Ph, Ph	tttt-t	–	–	106,0*
3a²	<i>t</i> -Bu, Ph, Ph	cctt-t	–	–	51,7*
3b²	<i>t</i> -Bu, Ph, Dipp	cttt-t	–	382,33	444,5*
3c²	<i>t</i> -Bu, Ph, Dbp	(tp)(tp)t(tp)-t ²	–	610,53	432,5*
3d²	Ph, Ph, Ph	cctt-t	–53,7	–57,15	–33,5*
3d	Ph, Ph, Ph	tttt-t	–	–23,30	–14,9*
3e²	Ph, Ph, Mes	cctt-t	–	13,10	20,9*
3f²	Ph, Ph, Dipp	cctt-t	–	134,43	181,9*
3g	Me, H, Me	tttt-t	–	–	–34,1
3h	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, Cy	tttt-t	–	106,73	168,7*
3i	<i>t</i> -Bu, Ph, 4-NO ₂ C ₆ H ₄	tttc-t	–20,5	–	5,1
3i	<i>t</i> -Bu, Ph, 4-NO ₂ C ₆ H ₄	tttc-t	–	–	202,6
3j	<i>t</i> -Bu, Ph, 2,4-(NO ₂)C ₆ H ₄	ccct-c	–47,3	–	–7,0*
3j	<i>t</i> -Bu, Ph, 2,4-(NO ₂)C ₆ H ₄	ctt(ct)-t ³	–	–	75,5
3k	<i>t</i> -Bu, 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , Ph	ctt(ct)-t ³	–37,5	–	25,4
3l	<i>t</i> -Bu, Ph, F ₅ C ₆	tttt-t	–	–	19,0
3m²	<i>t</i> -Bu, Ph, <i>p</i> -C ₆ H ₄	cctt-t	–33,5	–	78,0
3n	Me, Ph, <i>p</i> -C ₆ H ₄	cctt-t	–	–	–10,7
4a	1-Ad	ttt	–	–	142,4*
4b	Me	cct	–	–	–17,1

Примітка: ¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопентил; Mes – мезитил, Dipp – 2,6-діізопропілфеніл, Dbp – 2,6-добензгідрилфеніл; ²синтезовані сполуки; ³отримано при оптимізації структури димеру в конформації tttt-t.

Звертає увагу значне зростання величин ESP у разі переходу від простих алкілзаміщених імідазол-2-іліденів до третинних (*трет*-бутил-, 1-адамантил-), від фенілу через мезитил- та до *dipp*-заміщених, що свідчить про суттєве зростання стеричного екранування карбенів у цих рядах.

Для 4,5-дигідроімідазол-2-іліденів впливи виявилися аналогічними за тенденцією, хоча величини ESP в основному менші (для Ph, Mes, *Dipp*, Ad-похідних **2a-d** –78,2, –17,2, 187,9, 64,0 кДж/моль) (димеризація вигідніша), ніж для ароматичних похідних **1f,h-j** (–34,3, 55,7, 178,7, 141,8 кДж/моль), що зумовлено стабілізацією останніх ароматичною системою.

Для імідазол-2-іліденів чітко простежується різниця у стеричних та електронних впливах різних замісників. Введення *n*-диметиламіно-групи в кожне фенільне ядро 1,3-дифенілімідазол-2-ілідену **1f** (сполука **1g**) в конформації *cct* майже не змінює стеричне екранування, але забезпечує більше значення ESP (37,2 проти –34,3 кДж/моль для фенілзаміщеної сполуки). Тобто, введення зазначеної електронодонорної групи веде до суттєвої стабілізації карбенової системи.

Електронодонорний ефект мезитильної групи трохи більший за ефект *dipp*-групи, що впливає зі збільшення значень спорідненості до протона РА для сполуки **2h** порівняно з такою для сполуки **2i** [5,6]. Але показники ESP для *dipp*-заміщеного імідазол-2-ілідену **1i** значно більші, ніж для мезитил заміщеного **1h** (для симетричних заміщених в *ttt*-формі 178,5 проти 55,7 кДж/моль; схожі зміни ми бачили і в шкалах впливу замісників [3]). Тобто головний чинник, який впливає на величину ESP в цьому випадку, – стеричний.

Як і для несиметричних похідних, для нижчих аліфатичних дизаміщених карбенів вигіднішими є частіше *ttt*-конформації димерів. Для ди-*трет*-бутилзаміщеної сполуки **1d** конформації *cct* і *ttt* майже рівнозначні. Для 1,3-дифенілзаміщеного імідазол-2-ілідену **1f** *cct*-конформація трохи вигідніша порівняно з *ttt*-конформацією за значеннями ESP (Δ ESP 8 кДж/моль).

Для димерів стерично ускладнених карбенів енергетично вигіднішими стають *cct*-конформації, причому зі зростанням стеричного екранування карбену різниці в ESP дуже високі. Для 1,3-діадамантилімідазол-2-ілідену **1j** різниця Δ ESP (*ttt*-*cct*) становить близько 41,8 кДж/моль, а для 1,3-діадамантил-4,5-дифенілімідазол-2-ілідену **1k** сягає вже 196,7 кДж/моль.

Отже, для симетричних N,N'-дизаміщених імідазол-2-іліденів **1a,c-j** маємо такий ряд величин ESP:

$\text{Dipp (ttt, 178,7)} > \text{t-Bu (cct, 145,2)} > \text{1-Ad (cct, 141,8)} > \text{Mes (ttt, 55,7)} > \text{n-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \text{ (ttt, 37,2)} > \text{Np (ttt, 33,1)} > \text{i-Pr (ttt, -29,8)} > \text{Ph (cct, -34,3)} > \text{Me (ttt, -36,0)}.$

За рівнем стабільності до димеризації 1,2,4-триазол-5-ілідени близькі до імідазол-2-іліденів, що погоджується з попередніми висновками на підставі енергій стабілізації карбенів [7]. Хоча значення ESP для димеру трифенілзаміщеної похідної **3d** (*ccct*-*t*) майже така (–33,5 кДж/моль), як для 1,3-дифенілімідазол-2-ілідену (*ttt*) **1f** (–34,3 кДж/моль), введення вже однієї *трет*-бутильної групи в положенні 1 (**3a**) підвищує ESP до 51,9 кДж/моль (*ccct*-коформер) (пор. 28,0 кДж/моль для 1-метил-3-*трет*-бутилімідазол-2-ілідену **1d** та 69,0 кДж/моль для 1-феніл-3-*трет*-бутилімідазол-2-ілідену), а введення в 4 положення послідовно *dipp*- та *dbp*-груп (**3b,c**) веде до зростання ESP до 444,3 і 432,6 кДж/моль, відповідно. Введення

замість 4-фенільної мезитильної та *dipp*-груп у 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-ілідени (*csctt*, **3e,f**) дає також підвищення стабільності карбенів (ESP –33,5, 20,9 і 182,0 кДж/моль відповідно). Але метильні замісники в триазолілідени **3g** (як і незаміщені фенільні в **3d**) не стабілізують системи стосовно імідазол-2-іліденовими аналогами. Для ще не синтезованої аліфатичної похідної триазолілідени **3g** ESP < 0 (–34,3 кДж/моль), як і для імідазолілідени **1a,b,m** (–26,2 – –41,8 кДж/моль). Нарешті, електроноакцепторні замісники (**3i-l**) знижують стабільність триазолілідени (ESP –7,1 – 25,5 кДж/моль). Примітно, що найвигоднішими в разі нітрозаміщених **3i,j** є конформації з *цис*-розташуванням несиметричних циклів (*tttc-t*, *csct-c*, рис. 1).

Зауважимо, що ряд обговорюваних стерично екранованих карбенів ряду 1,2,4-триазолу (**3a-f**) синтезували автори цієї праці [8–11].

Бістриазолілідени **3m** належить до більш стабілізованих систем, ніж монотриазолілідени **3a-l**. Перший синтез сполук цього типу виконали в [12, 13]. Зважаючи на те, що для розрахунку ESP димеризації використовували тільки один карбеновий центр (подібно до моноциклів) величина ESP зростає приблизно в 1,5 разу (*csctt*, до 77,8 кДж/моль). Отже, кон'югація двох триазоліліденових циклів через ароматичний місток веде до підвищення стабільності біскарбенової системи до димеризації. Але введення метильної групи в положення 1 замість *трет*-бутилу зумовлює зниження стабільності (ESP падає майже на 83,7 кДж/моль).

Тетразол-5-ілідени **4a,b**, похідні яких виділяли у вигляді комплексів з перехідними металами [14], близькі за стабільністю до імідазол-2-ілідени та 1,2,4-триазол-5-ілідени (ESP 142,3, –17,2 кДж/моль, *ttt*). Невдачі з отриманням індивідуальних тетразол-5-ілідени зумовлені їхньою реактивністю щодо нуклеofilів [2].

2.2. Стабільність до димеризації карбенових систем з підвищеною електронодонорністю та їхніх аналогів

У табл. 2 наведено енергії димеризації карбенів, які належать до сполук з підвищеною електронодонорністю [5, 6]. Це представники ще невідомих піразол-5-ілідени і піридин-2-ілідени, а також відомих пірролідин-2-ілідени Бертрана [15], циклічних та ациклічних діамінокарбенів Олдера [16], Білавські [17] і Кейвела [18] та для порівняння з діамінокарбенами фосфанілсилілкарбен Бертрана [19].

Молекули димерів піразолін-5-ілідени **6** і пірролідин-2-ілідени **7a** мають тільки по одному N-заміснику в кожному циклі та приймають в оптимальному виді спрощені конфігурації *c-t* і *t-t*, відповідно (*-t* означає транс розташування циклів). Але для сполуки **7b** можливе різне розташування циклогексанового циклу (в оптимальній формі *tt-t*). Системи піразол-3-ілідени **5** та піразолін-5-ілідени **6** навіть з ефективним стеричним захистом все ж мають дуже від'ємні значення ESP (–92,1 – –276,1 кДж/моль) (табл. 2). Новий пірролідин-2-ілідени Бертрана **7a** [15] нестабільний до димеризації навіть з *dipp*-замісником біля атома азоту. Але його більш стерично захищений аналог **7b** не димеризується (ESP 45,6 кДж/моль). Отже, стабілізації пірролідин-2-ілідени сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центру від C-замісника та стеричний захист з боку N-замісника.

Конформації димерів піридин-2-ілідени **8**, подібно до сполук **6,7a**, приймають частіше всього (в тій чи іншій мірі) вигнуту форму *t-t* (дієдральний кут між циклами менше 180°), що можна бачити особливо наочно на прикладі стерично ускладненої адамантильної похідної **8b** (рис. 2).

Більшість наведених піридин-2-ілідени **8** малостабільні до димеризації. Але 3,5-діамінозаміщені сполуки **8c,i** зі стеричним захистом в 1 положенні **8c,i** мають

бути дещо стабільнішими (ESP 15,1 – 24,7 кДж/моль). У протилежність до них, стерично ускладнені 3,5-С-заміщені сполуки **8d,e** значно менш стабільні (ESP –15,1 – –51,0 кДж/моль). Причиною підвищення стійкості карбенів **8с,i** до димеризації є, ймовірно, електронна та стерична стабілізація сполук дизаміщеними аміногрупами та *N*-адамантильним або *трет*-бутильним замісниками.

Таблиця 2

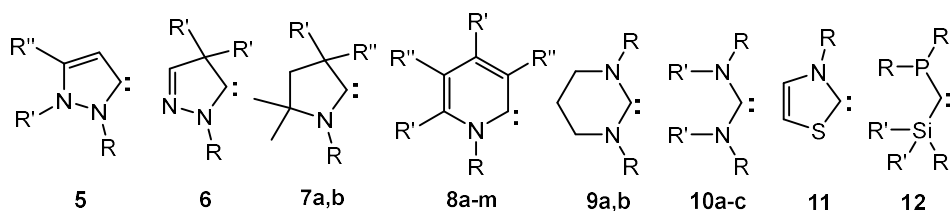
Величини ESP для електронодонорних карбенів 5-8 (кДж/моль)

Table 2

Values of ESP for electron donating carbenes 5-8 (kJ/mol)

Карбен	R, R', R''	Конформація	3-21 G	6-31G або STO 3G-6-31G(*)
5	Dipp, Me, Me	ttt-t	–116,6	–95,0
6	Dipp, Me	c-t ²	–142,0	–109,8
7a	Dipp, Me, Me	t-t ³	–326,6	–274,7*
7b¹	Dipp, spiro-Cy	tt-t ³	–	45,6*
8a	Me, NMe ₂ , Me	t-t ³	–	–115,1*
8b	1-Ad, NMe ₂ , H	t-t ³	–119,0	–62,7
8c	1-Ad, Ni-Pr ₂ , H	t-t ³	–48,4	14,9*
8d	<i>t</i> -Bu, Mes, H	c-t	–	–51,2*
8e	Me, CPh ₃ , H	c-t ⁴	–80,3	–14,9*
8e	Me, CPh ₃ , H	t-t ⁴	–	143,4*
8f	1-Ad, Me, H	t-t ³	–173,1	–136,9
8g	1-Ad, pyrzme ₂ , H ⁵	t-t ³	–216,3	–172,0*
8h	Cum ⁶ , pyrzme ₂ , H	t-t ³	–217,4	–154,8*
8i	<i>t</i> -Bu, NPh ₂ , H	t-t ³	–55,0	24,8*
8j	<i>t</i> -Bu, Br, H	t-t ³	–183,6	–176,0*
8k	CPh ₃ , H, H	t-t ³	–144,4	–104,0*
8l	CPh ₃ , Br, H	t-t ³	–115,0	–105,1*

Примітки: ¹Синтезована сполука; ²конформація карбенового димеру з *цис*-розташуванням *N*-замісників, майже планарним розташуванням ароматичних груп і *транс*-розташуванням кілець. ³конформація з *транс*-розташуванням *N*-замісників у двох різних циклах та *транс*-розташуванням кілець; ⁴конформації карбенових димерів з *цис*- або *транс*-розташуванням *N*-алкільних замісників і розворотом двох кілець; ⁵pyrzme – 3,5-диметилпіразол-1-іл. ⁶Cum – куміл (диметилфенілметил).



Димер відомого мезитилзаміщеного карбену **9a** вигідніший у формі ttt (ESP 20,5 кДж/моль) (табл. 3). Для димеру адамантилзаміщеного циклічного діамінокарбену **9b** (рис. 2) виявилось, що *cst*-конформація вигідніша, ніж *ttt*-конформація

(51,0 проти 62,3 кДж/моль, а сам карбен стабільніший до димеризації, ніж мезитил-заміщена сполука **9a** (51,0 проти 20,5 кДж/моль).

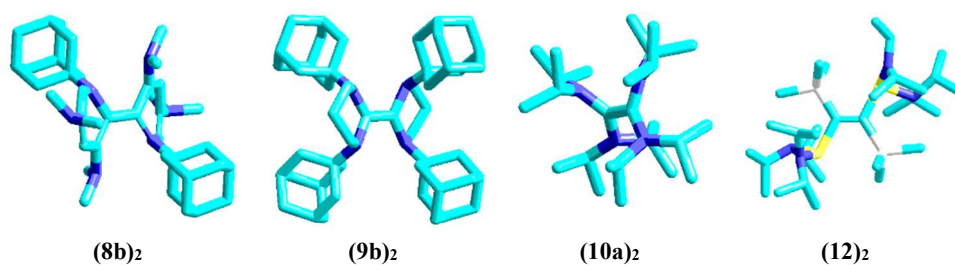


Рис. 2. Розрахункові конформації димерів **8b** (t-t), **9b** (cct), **10a** та **12** (t).

Fig. 2. Calculated conformations of dimers **8b** (t-t), **9b** (cct), **10a** and **12** (t).

Таблиця 3

Величини ESP для діамінокарбенів **9a,b**, **10a-c** та відомих аналогів **11**, **12** (в кДж/моль)

Table 3

Values of ESP for diaminocarbenes **9a,b**, **10a-c** and known analogues **11**, **12** (kJ/mol)

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	6-31G або STO 3G-6-31G(*)
9a	Mes	cct	22,3	84,7
9a ¹	Mes	ttt	—	20,5*
9b	1-Ad	ttt	–8,8	62,5*
9b	1-Ad	cct	—	51,0*
10a ¹	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	²	—	–38,3*
10b	Me, 1-Ad	ttt	—	–36,2*
10c	Me, Mes	ccc ³	4,7	89,3
10c ¹	Me, Mes	ttt	—	64,1*
11 ¹	Dipp	c-t ⁴	—	–149,1*
11	Dipp	t-t ⁵	—	280,2*
12 ¹	Ni-Pr ₂ , Me	T ⁶	–377,9	–311,4*

Примітки. ¹Синтезовані сполуки; ²конформація з розвернутими під гострим кутом діамінокарбеновими фрагментами; ³конформація діамінокарбенових фрагментів з *цис*-розташуванням метильних і мезитильних груп у кожному діамінокарбеновому фрагменті та по один бік від етиленового зв'язку; ⁴конформація карбенового димеру з *цис*-розташуванням N-замісників і *транс*-розташуванням гетероциклів. ⁵майже плоска конформація щодо N-замісників і циклів, повернутих один щодо іншого; ⁶конформація карбенового димеру з *транс*-розташуванням фосфанільних і силільних замісників.

Характерна особливість структури димерів ациклічних діамінокарбенів – розворот одного карбеноїдного фрагмента стосовно іншого на певний гострий кут уздовж етиленового зв'язку. Різниця в енергіях димеризації ациклічних діамінокарбенів **10a,b** невелика (–36,0 – –38,5 кДж/моль), незважаючи на об'ємні адамантільні ядра в сполучі **10b**. Завдяки сильній взаємодії ароматичних ядер з аміно-

групою в діамінокарбені **10c** ця сполука найстабільніша у згаданій групі. На відміну від карбенів **10a,c** [18], сполуку **10b** не вдалося отримати – вона зазнає незвичайного карбенового приєднання-розщеплення у неводному середовищі (в ацетонітрилі) [20].

Як і пірролідину **7a**, так і тіазолілідену **11** та фосфанілсилілкарбену **12** відповідає високе від'ємне значення ESP ($-149,0$ – $-311,3$ кДж/моль). Можна припустити, що в усіх випадках причиною експериментальної стабільності цих карбенів є їхня кінетична стабілізація. Але термодинамічно вони все ж таки малостабільні. Примітно, що t-t-корформер димеру тіазолілідену **11** значно менш вигідний, ніж його c-t-конформер. Для фосфанілсилілкарбену **12** в t-конформації певне значення в його кінетичній стабілізації може мати вклад фосфаацетиленова резонансна структура. З отриманих даних про вплив різних груп на стабільність карбенів, можна передбачити, що заміна в фосфанілсилілкарбені **12** біс-(дізопропіламіно)фосфанільної групи на біс-*трет*-бутилфосфанільну або діадамантилфосфанільну має суттєво стабілізувати систему.

3. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (величини ESP) можуть слугувати ефективними критеріями для пошуку стабільних структур карбенів. Зі зростанням значення показника ESP стабільність карбенів підвищується;
 - найстабільнішими до димеризації з моноциклічних карбенів є імідазол-2-ілідени та 1,2,4-триазол-5-ілідени;
 - ароматичні карбени стабільніші, ніж неароматичні;
 - тетразол-5-ілідени стабільні до димеризації, але нестійкі до нуклеофілів.
2. Піридин-2-ілідени, піразол-3-ілідени, пірролідин-2-ілідени суттєво дестабілізовані стосовно імідазоліліденів, але вони можуть бути стійкими за наявності стерично екрануючих замісників або за кінетичними причинами.
3. Аміногрупи у 3,5-положеннях стабілізують піридин-2-ілідени, але споріднені C-замісники діють набагато слабше.
4. Стабілізації пірролідин-2-іліденів сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центра від C-замісника та стеричний захист з боку N-замісника.
5. Стерично екрануючі ароматичні мезитильні замісники сильно стабілізують діамінокарбени циклічного та ациклічного типів.
6. Електронна та стерична стабілізація карбенів зумовлюються як кінетичними, так і термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію димеризації системи. Електронодонорні ефекти та стеричне екранування карбенів сприяють зростанню ESP і стабільності систем, електроноакцепторні ефекти та стерична відкритість дестабілізують карбени.

Робота виконана в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22-19).

ЛІТЕРАТУРА

1. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Clyburne J.A.C., Robertson K.N., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // *Arkivoc*. 2017. № 1. P. 257–355 (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).
2. Korotkikh N., Shvaika O. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes.- LAP Lambert Academic Publishing. 2015. 385 p.
3. Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Shvaika O. Dimerization energies as an important factor of carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* – 2019.– Vol. 56.– P. 7–22.
4. Hammond G. A correlation of reaction rates // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 334–338 (DOI: 10.1021/ja01080a034).
5. Korotkikh N. I., Saberov V. Sh., Rayenko G. F., Shvaika O. P. Proton affinity of heterocyclic carbenes // Scientific notes of V. Gnatyuk Ternopil national pedagogic university. 2016. Vol. 23. P. 3–11 (in Ukrainian) (http://catalog.library.tnpu.edu.ua/naukovi_zapusku/himiya/2016_23.pdf).
6. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Saberov V.Sh., Popov A.F., Shvaika O.P. Proton affinity of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms // *Ukrainian chemical journal*. 2018. Vol. 84, № 11. P. 31–43 (in Ukrainian) (<https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/10/11-2018>).
7. Korotkikh N. I., Kiselyov A.V., Rayenko G. F., Opeida I.O., Shvaika O. P. Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds via enthalpies of isodesmic reactions // *Proceedings of the T.G.Shevchenko scientific community, Ser. Chemistry*. 2008. Vol. 21. P. 7–63 (in Ukrainian) (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/74094>).
8. Korotkikh N.I., Glinyanaya N. V., Cowley A. H., Moore J. A., Knishevitsky A. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // *Arkivoc*. 2007. №16. P. 156–172 (<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0008.g17>).
9. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Glinyanaya N. V., Panov I.S., Rayenko G.F., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester // *Org. Biomol. Chem*. 2008. №1. P. 195–199 (<https://doi.org/10.1039/B712885A>).
10. Glinyanaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination // *Dalton Trans*. 2014. Vol. 43 № 43. P. 16227–16237 (DOI: 10.1039/C4DT01353K).
11. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically Shielded Stable Carbenes and Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series. A New Method for the Preparation of 1,3,4-Triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 5244–5248 (<https://doi.org/10.1002/slct.201800658>).
12. Korotkikh N. I., Kiselyov A.V., Rayenko G. F., Oliinik M.M., Shvaika O. P. The first stable conjugated biscarbene // *Reports of the Ukrainian National Academy of Sciences*. 2003. № 6. P. 142–146 (in Ukrainian).
13. Kiselyov A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties // *Arkivoc*. 2008. № 15. P. 329–342 (<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.f29>).

14. Schaper L.-A., Wei X., Altmann P. J., Öfele K., Pöthig A., Drees M., Mink J., Herdtweck E., Bechlers B., Herrmann W. A., Kühn F. E. Synthesis and Comparison of Transition Metal Complexes of Abnormal and Normal Tetrazolylienes: A Neglected Ligand Species // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 7031–7044 (DOI: 10.1021/ic4005449).
15. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8810–8849 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201000165>).
16. Alder R.W., Allen P.R., Williams S.J. Stable Carbenes as Strong Bases // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. P. 1267–1268 (<http://dx.doi.org/10.1039/C39950001267>).
17. Rosen E. L., Sanderson M. D., Saravanakumar S., Bielawski C. W. Synthesis and Study of the First N-Aryl Acyclic Diaminocarbene and Its Transition-Metal Complexes // *Organometallics.* 2007. Vol. 26. P. 5774–5777 (DOI: 10.1021/om7007925).
18. Iglesias M., Beetsma D. J., Stasch A., Horton P. N., Hursthouse M. B., Coles S. J., Cavell K. J., Dervisi A., Fallis A. First Examples of Diazepanylidene Carbenes and Their Late-Transition-Metal Complexes // *Organometallics.* 2007. Vol. 26. P. 4800–4809 (DOI: 10.1021/om7004904).
19. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous α,α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -P hosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 6463–6466 (<http://dx.doi.org/10.1021/ja00227a028>).
20. Knishevitsky A. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Moore J. A., Vasudevan K. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P. A Base Induced Transformation of a 1,3-Dimethyl-1,3-di(1-adamantyl) formamidine Salt into β -[Methyl-(1-adamantyl)amino]acrylonitriles in Aliphatic Nitriles // *Arkivoc.* 2012. Vol. 2. P. 60–73 (<http://doi.org/10.3998/ark.5550190.0013.207>).

SUMMARY

Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Vasyl YENYA²,
Nataliya GLINYANAYA², Maxim NECHITAILOV¹, Oles SHVAIKA²

**DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY.
II. N,N'-DISUBSTITUTED AZOLYLIDENES AND SYSTEMS WITH INCREASED
ELECTRON DONATING ABILITY**

¹*Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094, Kyiv, Ukraine*

²*L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

The dimerization energies (E_{dim} , ESP) have been calculated using the DFT method (B3LYP5, 3-21G та 6-31G, RHF) to estimate stabilities of N,N'-disubstituted azolyliene systems of symmetrical imidazol-2-ylidenes, 1,3,4-trisubstituted 1,2,4-triazol-5-ylidenes and 1,4-disubstituted tetrazol-5-ylidenes. Based on the values of the dimerization energies, the conclusions are made regarding the effect of the heterocyclic nuclei on the persistence of carbenes. The systems of imidazol-2-ylidenes and 1,2,4-triazol-5-ylidenes are shown to have the highest stability to dimerization. A series of substituent effects on the stability of symmetric imidazol-2-ylidenes was proposed to be as follows: Dipp (ttt, 178,7) > t-Bu (cct, 145,2) > 1-Ad (cct, 141,8) > Mes (ttt, 55,7) > π -Me₂NC₆H₄ (ttt, 37,2) > Np (ttt, 33,1) > i-Pr (ttt, -29,8) > Ph (cct, -34,3) > Me (ttt, -36,0). The electron donating substituents and their steric shielding increase the values of ESP and the carbene stability. Conjugated bis-1,2,4-triazol-5-ylidenes are more stable than the respective monocyclic carbenes. The steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes. The structural condition of stability for the systems of pyridin-2-ylidenes, pyrazol-5-ylidenes, pyrrolidin-2-ylidenes, cyclic and acyclic diaminocarbons is determined to be the presence of sterically shielding N-substituents. Pyridin-2-ylidenes, pyrazol-5-ylidenes, pyrrolidin-2-ylidenes are relatively destabilized with respect to imidazol-2-

ylidenes and can be more persistent with sterically shielding substituents. The amino groups in the 3,5-positions stabilize pyridin-2-ylidenes, but the related C-substituents are much weaker. Stabilization of pyrrolidin-2-ylidenes is strongly promoted by spirocyclic protection of the carbene center from the neighbour carbon atom and steric protection from the N-substituent. Aromatic groups near the nitrogen atoms stabilize diaminocarbens. The steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes, increasing it.

Keywords: dimerization energies, heterocyclic carbenes, effect of structure.

Стаття надійшла 30.04.2019.
Після доопрацювання 25.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 547.7+547.781+547.339

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.035>

*Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вагіз САБІРОВ¹, Василь ЄНЯ²,
Артур КНІШЕВИЦЬКИЙ¹, Олесь ШВАЙКА²*

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ. ІІІ. КОНДЕНСОВАНІ ТА НОВІТНІ ВИСОКОЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ СИСТЕМИ

¹Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Мурманська 5, 02094 Київ, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Розрахункові величини енергій димеризації (показник ESP) застосовують у роботі для оцінки стабільності конденсованих карбенових систем. Визначені структурні умови стабілізації азоліліденових систем: бензімідазол-2-іліденив, аценапто[9,10-d]імідазол-2-іліденив, фенантро[9,10-d]імідазол-2-іліденив, імідазо[4,5-d]імідазол-2-іліденив, імідазо-[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-іліденив, 1,2,4-триазоло[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-іліденив, 1,10-діазафлуорен-11-ілідену. Більшість конденсованих карбенів дестабілізовані стосовно споріднених моноциклів і стійкі у разі стеричного екранування карбенового центра. Імідазо-[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-ілідени та 1,2,4-триазоло[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-ілідени виявилися найстабільнішими та мають бути стійкими навіть зі звичайними ароматичними й аліфатичними замісниками. 1,10-Діазафлуорен-11-іліден – стабільний навіть без замісників. Бісказоліноімідазол-2-ілідени – дестабілізовані до димеризації, але кінетично стійкі. Визначені структурні умови стабільності карбенів з підвищеними електронодонорними властивостями (ілідних, мезойонних, імінокарбенів та інших), циклофанових карбенів у порівнянні з добре відомими спорідненими простими сполуками двовалентного карбону (CO, CS, ізонітрилами). Амоніолідні карбени стабільніші, ніж фосфоніолідні, стабільність мезойонних карбенів зростає зі зростанням стеричного екранування карбенового центра. Циклофанові імідазол-2-ілідени дестабілізовані стосовно моноциклічних імідазол-2-іліденив. Оксид вуглецю(II) та ізонітрили належать до високостабільних карбенів. Сульфід вуглецю(II) – сильно дестабілізований і легко полімеризується. З'ясовано, що стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів.

Ключові слова: енергії димеризації, гетероциклічні карбени, вплив структури.

1. Вступ

Димеризація – одна з основних властивостей триплетних і синглетних карбенів [1, 2]. Перетворення характерне для нижчих і для карбо- та гетероциклічних карбенів. В першій праці цієї серії [3] проаналізовано літературні дані з питання про димеризацію карбенів, але виявилось, що вплив структури складних

карбенових систем на їхню стабільність ще не вивчався. Мета нашої праці – вивчення стабільності конденсованих карбенів, новітніх високоелектронодонорних систем, циклофанокарбенів і деяких відомих лінійних карбенових систем, деякі з яких вже синтезовано як індивідуальні сполуки.

Відомо, що в процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, які можуть приймати різні конформації. Можливий склад конформерів наведено в [3]. Величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в багатьох випадках відповідно до постулату Хеммонда [4] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

1.1. Методи розрахунків. Проведено дослідження енергій (ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду конденсованих і новітніх високоелектронодонорних гетероциклічних карбенових систем, щоб оцінити не тільки вплив структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б спрямовувати синтетичний дизайн стабільних карбенових структур. З цією метою використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціонала густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, STO-3G, RHF). За своєю природою зазначені величини E_{dim} є сумарною функцією електронних і стеричних впливів на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу введено термін «електронний і стеричний параметр» (ESP). Цей показник може слугувати для побудови шкали ESP димеризаційної здатності карбенів, принаймні в рамках окремих їхніх класів, зокрема в цьому випадку певних рядів імідазоліліденив [3].

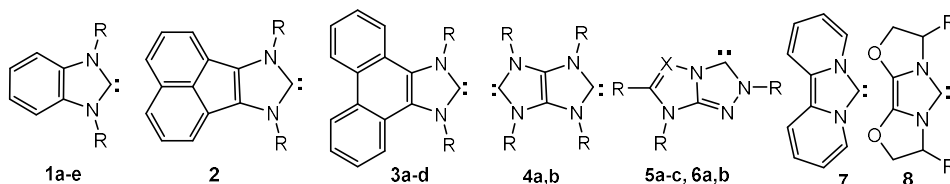
Розрахункові підходи, що застосовувалися в даній роботі, аналогічні наведеним в статті [3].

2. Результати та їхнє обговорення

2.1. Стабільність конденсованих карбенів

Ще Туммель з'ясував, що алкілзаміщені конденсовані гетероциклічні карбенові системи схильні до димеризації. з утворенням відповідних глибоко забарвлених димерів [5,6]. Але пізніше синтезовано декілька стабільних гетероциклічних стерично захищених конденсованих карбенових систем [2].

У табл. 1 наведено для порівняння величини ESP для ряду конденсованих карбенів. Найпростіші з них – бензімідазол-2-ілідени. Як відомо [3], карбен **1a** здатний утворювати димер і у разі нагрівання перебуває в рівновазі з димером. Це відповідає від'ємному, хоча й не надто великому за абсолютною величиною значенню ESP (-87,0 кДж/моль для tt-конформеру).



Високореактивний карбен **1c** отримали в працях [7,8] у стабільному стані (ESP 87,9 кДж/моль для cct-конформеру). Динеопентилбензімідазол-2-іліден Гана **1d** [9] (0,8 кДж/моль) менш стабілізований, але більше, ніж діізобутилбензімідазол-2-іліден **1e** (-23,4 кДж/моль). За даними [10] останній повільно димеризується (невелике негативне значення ESP означає дуже малу енергію зв'язку). Найстабільнішими конформаціями димерів **1d,e** є конформації ttt з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп майже перпендикулярно до площини циклу, для гіпотетичного димеру **1c** – cct (рис. 1).

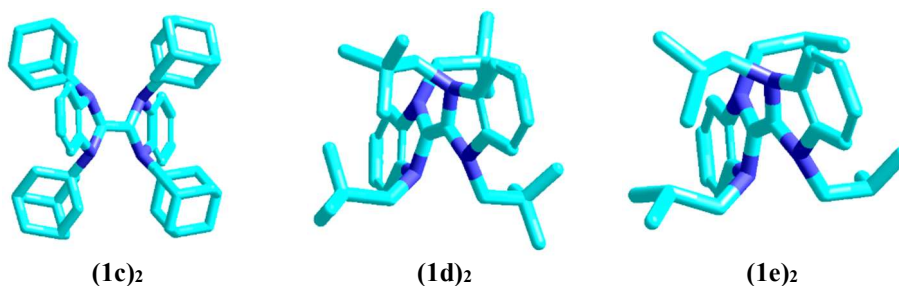


Рис. 1. Розрахункові конформації димерів **1c** (cct), **1d** та **1e** (обидва ttt).

Fig. 1. Calculated conformations of dimers of **1c** (cct), **1d** and **1e** (both ttt).

Для аценафтоімідазол-2-ілідену виділено стабільну біс-*dipp*-заміщену похідну [11], але диметильна похідна **2** має бути досить стабільною для виділення, хоча й асоційованою (-41,8 кДж/моль). Біс-*dipp*-заміщена похідна фенантроімідазол-2-ілідену **3b** має високий рівень стабілізації (ESP 378,7 кДж/моль). Диметильна похідна димеру з cct-будовою трохи (на 1 кДж/моль) вигідніша, ніж ttt-ізомер. Для нього також можливе значне утворення димеру.

Серед поки не виділених імідазо[4,5-*d*]імідазол-2-іліденів особливо стабільною має бути тетраметилзаміщена сполука **4b** (ESP 187,9 кДж/моль), а серед імідазо-[2,1-*c*]-1,2,4-триазол-5-іліденів досить стабільні ароматичні й аліфатичні похідні **5a,b** (ESP 18,0 та 46,9 кДж/моль). Також можна одержати споріднені 1,2,4-триазоло-[2,1-*c*]-1,2,4-триазолілідени **6a,b** (ESP 64,0, 4,2 кДж/моль). Всі їхні димери мають в оптимальному стані t-t будову (лише один з *N*-замісників бере участь в утворенні конформера, інша частина майже планарна). Для всіх класів карбенів (**1**, **2-6**) зростання електронодонорного ефекту замісника та його стеричного екранування веде до зростання стабільності карбену.

Планарний діазафлуореніліден **7** (ESP -29,5 кДж/моль) отримано в [12-15], найстабільніші представники у вигляді 3,6-дизаміщених похідних. Навіть незаміщена сполука **7** досить стабільна для виділення [12].

Високий стеричний захист у синтезованій системі бісоксазоліноімідазол-2-ілідену **8** Глоріуса відзначався в літературі [16-19]. За наведеними даними в ttt-конформації димер цього карбену малостабільний (ESP -65,0 кДж/моль). Інші конформації малоймовірні за енергетичними параметрами (табл. 1). Імовірно, стабільність сполуки **8** зумовлена кінетичними чинниками.

Таблиця 1

Величини ESP для конденсованих гетероциклічних карбенів (в кДж/моль)¹

Table 1

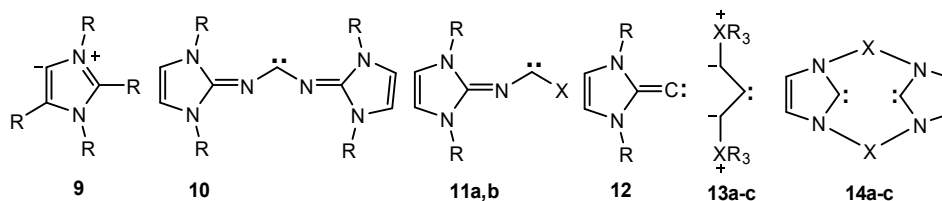
Values of ESP for fused heterocyclic carbenes (kJ/mol)¹

Карбен	R, R', X	Конформація	3-21G	6-31G або STO-3G- 6-31G(*)
1a	Me	cct	-83,2	-68,7
1a	Me	ttt	-	-86,9
1b	Mes	ppp ³	-7,0	23,6
1c²	1-Ad	cct	14,5	88,0
1d²	Np	ttt ⁴	-	0,8*
1d	Np	ttt ⁵	-	89,6
1d	Np	cct ⁴	-	25,1
1e	<i>i</i> -Bu	ttt ⁴	-	-23,2*
1e	<i>i</i> -Bu	ttt ⁵	-	0,2
1e	<i>i</i> -Bu	cct ⁶	-	-9,8
1e	<i>i</i> -Bu	cct ⁴	-	23,6
2	Me	ttt	-54,2	-42,0
3a	1-Ad	ttt	-66,9	13,1*
3b²	Dipp	cct ⁷	610,2	378,5*
3c	Me	ttt	-63,6	-49,7*
3d	Me	cct	-72,9	-54,5*
4a	Ph	ttt	-82,7	-55,4
4b	Mes	cct ⁷	120,9	187,7
5a	Ph, Ph	t-t	-	18,1
5b	Ph, <i>t</i> -Bu	t-t	23,4	46,8*
5c	Ph, Me	t-t	-18,1	0,5*
6a	Ph, Ph, N	t-t	-47,5	63,9
6b	Ph, <i>t</i> -Bu, N	t-t	-14,1	4,3*
7²	H	³	-28,6	-29,5*
8²	Cy	ccc ⁷	156,7	191,7*
8	Cy	ttt ⁸	-	-65,0*

Примітки. ¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопентил; Mes – мезитил; Dipp – 2,6-діізопропілфеніл; ²синтезовані сполуки; ³конформація з майже планарними кільцями, повернутими на гострий кут між собою; ⁴конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп майже перпендикулярно до площини циклу (рис. 1); ⁵конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп паралельно до площини циклу; ⁶конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп паралельно та перпендикулярно до площини циклу (по одній на цикл); ⁷конформація з тупим кутом між конденсованим кільцем та іншим кільцем для зменшення стеричних взаємодій найближчих замісників; ⁸конформація з *транс*-розташуванням оксазольних кілець.

2.2. Стабільність новітніх високоелектронодонорних карбенових систем

Розглянемо результати розрахунків показників ESP для ряду новітніх високоелектронодонорних карбенів (рис. 2, табл. 2). Серед них мезойонні карбени **9**, імінокарбени **10,11**, імідазоліліденкарбон **12**, ілідокарбени **13**.



Можна очікувати, що інтрамолекулярні мезойонні сполуки типу **9** (т.зв. «аномальні» карбени) мають бути стабільнішими до димеризації, ніж «нормальні» карбени, внаслідок великого негативного заряду на карбеновому атомі вуглецю. Але фенілзаміщена похідна **9** за даними ESP сильно асоційована (ESP -53,6 кДж/моль) (димер в конформації *cst*). Імовірно, що делокалізація заряду стабілізує карбенову структуру **9**, сприяючи димеризації. Конформація димеру мезойонного карбену **9** має майже перпендикулярний імідазольний цикл стосовно іншого (рис. 2).

Схожу конформацію має димер діімінокарбену **10**. Структури димерів імінокарбенів **11a,b** мають *транс*-розташування неімінових замісників біля подвійного зв'язку та іміно-груп одна до одної (*t-t*). Молекула димеру **12** планарна.

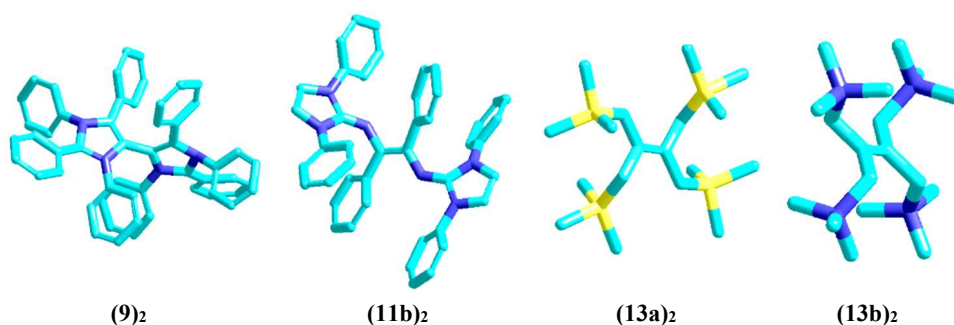


Рис. 2. Розрахункові конформації димеру мезойонного карбену **9**, іміно(феніл)карбену **10b** та ілідокарбенів **13 a, b**.

Fig. 2. Calculated conformations of dimers of mesoionic carbene **9**, imino(phenyl)carbene **10b** and ylidocarbenes **13 a, b**.

Фенільні заміщені карбени **10-12** мають бути нестабільними, тому потрібний значний стеричний захист. Стабільність до димеризації ілідокарбенів значно зростає у разі переходу від фосфоніюліду **13a** (ESP -65,3 кДж/моль, конформація *t-r*) до споріднених амоніюлідів **13b,c** (ESP 92,5, 86,2 кДж/моль, конформація *t-c*). Зважаючи на те, що ілідокарбени ще не отримували в індивідуальному стані, ця інформація може сприяти їхньому синтезу.

2.3. Стабільність циклофанокарбенів

Для циклофанових біскарбенів **14a-c** аналізують декілька конформацій з зустрічним (**14c-A**) і паралельним (**14c-B**) розташуванням азольних кілець (рис. 3).

Для сполук **14a,b** зустрічні конформації (**A**) менш вигідні, ніж паралельні (**B**), але можуть бути проміжними на шляху до циклічних продуктів (**14a**)_d, (**14b**)_d, (**14c**)_d. Циклофанові біскарбени **14a-c** утворюють легко внутрімолекулярні димери, але зв'язки в (**14b**)_d, (**14c**)_d – нестійкі (ESP -14,6 – -12,2 кДж/моль) (табл. 2).

Таблиця 2.

Енергії димеризації (ESP) деяких нових типів карбенів 9-14 і відомих карбенів – оксиду й сульфиду вуглецю(II) $:C=X \leftrightarrow :C\equiv X^+$ та ізонітрів 15a-e $R-N=C: \leftrightarrow R-N^+\equiv C:$ (в кДж/моль)

Table 2.

Dimerization energies (ESP) for some new types of carbenes 9-14 and known simple carbenes – carbon(II) oxide and sulfide $:C=X \leftrightarrow :C\equiv X^+$ and isonitriles 15a-e $R-N=C: \leftrightarrow R-N^+\equiv C:$ (kJ/mol)

Карбен	R, R', R'' (X)	Конформація	3-21G	6-31G або STO-3G-6-31G*
9 ¹	Ph	cct ²	-62,2	-53,4*
10	Ph	³	-247,9	-221,0
11a	Ph (NMe ₂)	tt ⁴	-199,8	-161,6
11b	Ph (Ph)	tt ⁴	-400,8	-371,0
12	Ph	p	-543,2	-545,3
13a	Me, (P)	tt-p ⁵	-113,1	-65,1
13b	Me, (N)	tt-c ⁶	63,2	92,3
13c	(DABCO)	tt-c ⁶	54,5	86,2
14a	X = (CH ₂) ₂	ccc ⁷		-124,7
14b	X = (CH ₂) ₃	ccc ⁷		-61,0
14c	X = (CH ₂) ₄	cct ⁸	-118,5	-107,5
14c	X = (CH ₂) ₄	cct ⁷	-	-51,1
15a	(O)	-	-	176,1
15b	(S)	-	-	-248,2
15c	(PhN)	-	-	-19,6
15d	(tBuN)	-	-	10,0
15e	(dippN)	-	-	39,7

Примітки. ¹Синтезована сполука; ²конформація з розворотом одного ядра до іншого майже під прямим кутом; ³конформація з розворотом одного іміногетероциклу до іншого майже під прямим кутом; ⁴конформація з *транс*-розташуванням гетероциклів в іміно-замісниках; ⁵конформація з майже планарним розташуванням двох карбенофосфонієвих фрагментів та етиленового фрагменту і *транс*-розташуванням двох інших; ⁶конформація з *транс*-розташуванням амонієвих-груп у кожній карбеновій ланці та *цис*-розташуванням амонієвих груп по один бік від етиленового зв'язку; ⁷розраховано стосовно карбену паралельної коформації типу **14c-B**; ⁸розраховано стосовно карбену зустрічної коформації **14c-A**.

Утворення стабільного димеру циклофанового імідазол-2-іліденового біскарбену з двома триметиленовими містками **14b** доведено методом Х-променевої дифрактометрії в праці Татона і Чена [20]. Як відомо, аналогічно димеризуються або полімеризуються бензімідазол-2-ілідени [21–23] та краун-біскарбени [24, 25]. Для сполуки **14c** конформація **14c-B** досить стабільна, так що існування біскарбену можливе (принаймні деякий час). Однак в [23] його утворення лише постулюється,

а експериментального підтвердження цього (сигнал карбенового вуглецю або інших) не наведено.

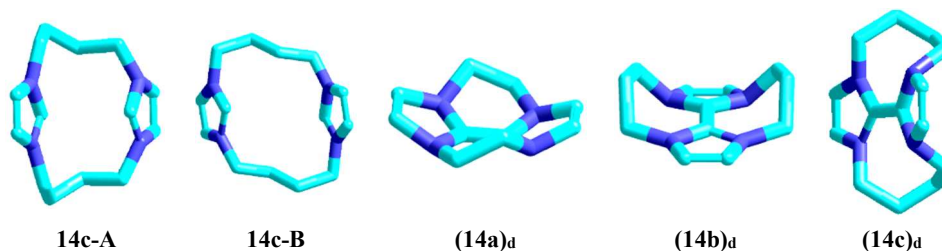


Рис. 3. Розрахункові конформації циклофанового біскарбену **14c** та димерів **14a-c**.

Fig. 3. Calculated conformations of cyclophane biscarbene **14c** and dimers **14a-c**.

Загалом циклофанові бісїмідазол-2-їлідени слід вважати менш стабільними за ESP порівняно з моноядерними сполуками цього ряду.

Димеризація високостабільних синглетних карбенів CX (E_{ST} 318,0–569,0 кДж/моль [26]) – оксиду вуглецю(II) **15a** та ізонітрилів **15c-e** – не є можливою (ESP від –19,7 до 176,2 кДж/моль). Причиною стабільності карбенів здебільшого є їхня електронна стабілізація. Зі зростанням стеричних ускладнень у сполуці **15e** ESP зростає (до 39,6 кДж/моль), але не так сильно, як у гетероциклічному ряді, що зумовлено лінійною структурою ізонітрилів. Як відомо, сульфід вуглецю(II) **15b** не є стабільним та зазнає полімеризації [27, 28], що підтверджується також сильно від'ємною величиною ESP (–248,1 кДж/моль).

3. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (показники ESP) можуть слугувати ефективними критеріями в пошуку стабільних структур карбенів. Зі зростанням значення показника ESP стабільність зростає.

2. Конденсовані карбени загалом дестабілізовані стосовно відповідних ароматичних моноциклів, але стерично екрануючі замісники стабілізують системи.

3. Системи імідазо[2,1-с]-1,2,4-триазол-5-їліденів та 1,2,4-триазоло[2,1-с]-1,2,4-триазол-5-їліденів з ароматичними й аліфатичними замісниками досить стабільні для виділення.

4. Серед ілідних карбенів стабільніші до димеризації амоніоліди, ніж фосфоніоліди.

5. Циклофанові біскарбени легше димеризуються, ніж відповідні лінійні біскарбени.

6. Відомі прості карбени типу $:C=X$ ($X = O, NR$) мають високу електронну стабілізацію та не димеризуються, а їхній сірчаний аналог ($X = S$) нестабільний, легко полімеризується.

7. На прикладах досліджених систем видно, що електронна та стерична стабілізація карбенів зумовлені не тільки кінетичними, а й термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію системи. Електронодонорні ефекти та стеричне екранування карбенів сприяють зростанню ESP і стабільності систем.

Робота виконана в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22-19).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Korotkikh N., Shvaika O.* Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing. 2015. 385 p.
2. *Korotkikh N. I., Cowley A. H., Clyburne J. A. C., Robertson K. N., Saberov V. Sh., Glinyanya N. V., Rayenko G. F., Shvaika O. P.* Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // *Arkivoc.* 2017. № 1. P. 257–355 (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).
3. *Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Shvaika O.* Dimerization energies as an important factor of carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 7–22.
4. *Hammond G.* A correlation of reaction rates // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 334–338 (<https://doi.org/10.1021/ja01607a027>).
5. *Shi Z., Thummel R. P.* Bridged Dibenzimidazolinylienes as New Derivatives of Tetraaminoethylene // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. P. 2741–2744 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00386-Q](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00386-Q)).
6. *Shi Z., Thummel R. P.* N,N-Bridged Derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 5935–5945 (<https://doi.org/10.1021/jo00123a034>).
7. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Shvaika O. P.* New approaches to the synthesis of stable heteroaromatic carbenes // *Reports of the Ukrainian National Academy of Sciences.* 2000. N 2. P. 135–40 (in Ukrainian).
8. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P., Cowley A. H., Jones J. N.* Stable carbenes. Synthesis and properties of benzimidazol-2-ylidenes // *Rus. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42. P. 1822–1833 (<http://doi.org/10.1134/S1070428006120116>).
9. *Hahn F.E., Wittenbecher L., Boese R., Blaser D.* N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole // *Chem. Eur. J.* 1999. Vol. 82. P. 1931–1935 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990604\)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M)).
10. *Hahn F.E., Wittenbecher L., Van D.L., Frolich R.* Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. P. 541–544 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B)).
11. *Vasudevan K. V., Butorac R. R., Abernethy C. D., Cowley A. H.* Synthesis and coordination compounds of a bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported N-heterocyclic carbene // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 7401–7408 (<http://doi.org/10.1039/C0DT00278J>).
12. *Weiss R., Reichel S., Handtke M., Hampel F.* Generation and Trapping Reactions of a Formal 1:1 Complex between Singlet Carbon and 2,2'-Bipyridine // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. Vol. 37. P. 344–347 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980216\)37:3<344::AID-ANIE344>3.0.CO;2-H](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980216)37:3<344::AID-ANIE344>3.0.CO;2-H)).
13. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F., Oeser T.* First examples of dipyrdo[1,2-c:2',1'-e]imidazolin-7-ylidenes serving as NHC-ligands: Synthesis, properties and structural features of their chromium and tungsten pentacarbonyl complexes // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690. P. 5647–5653 (<http://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.033>).
14. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F.* Synthesis and Catalytic Properties of Rhodium(I) and Copper(I) Complexes Bearing Dipyrdo-Annulated N-Heterocyclic Carbene Ligands // *Organometallics.* 2008. Vol. 27. P. 1561–1568 (<http://doi.org/10.1021/om701196c>).

15. Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F., Oeser T. X-ray crystal structures of 10p- and 14p-electron pyrido-annelated N-heterocyclic carbenes // Chem. Commun. 2006. P. 1378–1380 (<http://doi.org/10.1039/B517816A>).
16. Glorius F., Altenhoff G., Goddard R., Lehman C. X-ray crystal structures of 10p- and 14p-electron pyrido-annelated N-heterocyclic carbenes // Chem. Commun. 2002. P. 2704–2705 (<http://doi.org/10.1039/B208045A>).
17. Altenhoff G., Goddard R., Lehman C., W. Glorius F. An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows Suzuki Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides at Room Temperature // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42. P. 3690–3693 (<http://doi.org/10.1002/anie.200351325>).
18. Altenhoff G., Goddard R., Lehmann C. W., Glorius F. Sterically Demanding, Bioxazoline-Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 15195–15201 (<http://doi.org/10.1021/ja045349r>).
19. Wurtz S., Glorius F. Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reactions // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41. P. 1523–1533 (<http://doi.org/10.1021/ar8000876>).
20. Taton T. A., Chen P. A stable tetraazafulvalene // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. Vol. 35. P. 1011–1013 (<http://doi.org/10.1002/anie.199610111>).
21. Cetinkaya E., Hitchcock P. B., Kucukbay H., Lappert M. F., Al-Juaid S. Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes $\text{RhCl}(\text{LR})_3$ and $[\text{RhCl}(\text{COD})\text{LR}]$ ($\text{LR} = \text{dCN}(\text{Me})(\text{CH})_4\text{Me-o}$) and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L2R and its salt $[\text{L2R}][\text{BF}_4]$ // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 481. P. 89–95 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)85013-5)).
22. Kamplane J.W., Bielawski C. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization // Chem. Commun. 2006. P. 1727–1729 (<https://doi.org/10.1039/b518246h>).
23. Kamplane J.W., Lynch V.M., Bielawski C. Synthesis and Study of Differentially Substituted Dibenzotetraazafulvalenes // Org. Lett. 2007. Vol. 9. P. 5401–5404 (<https://doi.org/10.1021/ol702230r>).
24. Marichev K.A. Cand. Chem. Sci. Thesis, Donetsk, 2012, 172 p.
25. Marichev K.A., Korotkikh N.I., Kiselyov A.V., Papayanina E.S., Dudarenko G.V., Shvaika O.P. Synthesis and transformations of macrocyclic carbenoids of an azole series // Scientific proceedings of Donetsk National Technical University. Ser.: chemistry and chemical technology. 2012. Vol. 18. P. 100–107.
26. Korotkikh N.I., Kiselyov A.V., Rayenko G.F., Opeida I.O., Shvaika O.P. Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds via enthalpies of isodesmic reactions // Proceedings of the T.G. Shevchenko scientific community, Ser. Chemistry. 2008. Vol. 21. P. 7–63 (in Ukrainian) (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/74094>).
27. Wilson R. W., Penzias A. A., Wannier P. G., Linke R. A. Isotopic abundances in interstellar carbon monosulfide // Astrophys. J. 1976. Vol. 204. P. L135–L137 (1976ApJ...204L.135W).
28. Chou J.-H., Rauchfuss T.B. Solvothermal Routes to Poly(carbon monosulfide)s Using Kinetically Stabilized Precursors // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 4537–4538 (<https://doi.org/10.1021/ja970042w>).

SUMMARY

Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Vasil ENYA²,
Arthur KNISHEVITSKY¹, Oles SHVAIKA²

DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY.
III. FUSED AND NOVEL ELECTRON DONATING SYSTEMS

¹*Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094, Kyiv, Ukraine*

²*L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

The dimerization energies (E_{dim} , ESP) have been calculated using the quantum chemical DFT method (B3LYP5, 3-21G та 6-31G, RHF) to evaluate the stabilities of fused carbene systems. The structural conditions are estimated for the stabilization of benzimidazol-2-ylidenes, acenaphtho[9,10-d]imidazol-2-ylidenes, phenanthro[9,10-d]imidazol-2-ylidenes, imidazo[4,5-d]imidazol-2-ylidenes, imidazo-[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,2,4-triazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,10-diazafluoren-11-ylidenes, etc. The most of fused carbenes are destabilized regarding the related monocyclic systems and persistent only under the steric shielding of the carbene center. The imidazo-[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,2,4-triazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes appeared to be the most stable and should be persistent even with the usual aromatic and aliphatic substituents. The stability of N-alkylmethyl substituted benzimidazol-2-ylidenes depends strongly on their conformations. The most stable of them are ttt-conformations with almost perpendicular alkyl groups to the plane of the rings. 1,10-Diazafluoren-11-ylidene is quite stable even without substituents. Bisoxazolino-imidazol-2-ylidenes are destabilized to dimerization but kinetically persistent. Structural conditions of carbene stability with elevated electron donating properties (ylidic, mesoionic, iminocarbenes, etc.) and cyclophane carbenes are determined in comparison with well-known related compounds (CO, CS, isonitriles). Ammonium ylidic carbenes are more stable than phosphonium ylidic, the stability of mesoionic carbenes increases with increasing steric shielding of the carbene center. Cyclophane imidazol-2-ylidenes are destabilized with respect to monocyclic imidazol-2-ylidenes. Carbon monoxide (II) and isonitriles are highly stable carbenes. Carbon sulfide (II) is highly destabilized and easily polymerized. It is shown that the steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes.

Keywords: dimerization energies, heterocyclic carbenes, effect of structure.

Стаття надійшла 30.04.2019.
Після доопрацювання 25.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 546:548.736.4

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.045>

*Volodymyr BABIZHETSKYY, Bogdan KOTUR,
Volodymyr LEVYTSKYY*

PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY COMPOUNDS IN Dy–B–C SYSTEM AT 1270 K

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

The phase equilibria at 1270 K in the Dy–B–C system were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. Eleven ternary compounds were detected. The existence of DyB₂C₂, Dy₂B₄C, DyB₂C, Dy₅B₂C₅, Dy₅B₂C₆, Dy₂B₂C₃, Dy₄B₃C₄, Dy₁₀B₇C₁₀, Dy₁₅B₄C₁₄ was confirmed. Two new ternary compounds ~Dy₂BC₃ and ~Dy₄B₅C₁₈ with unknown crystal structure were isolated. The tetragonal structure of DyB₂C₂ was solved from the X-ray single crystal data: space group P4/mbm, Z = 2, a = 5.345(1), c = 3.5600(5) Å, R1 = 0.046 (wR₂ = 0.049) for 585 reflections with I_o > 2σ (I_o). The composition of earlier known ternary compound “DyBC” was refined to be Dy₂B₂C₃ by electron probe microanalysis. Additionally, the phase of Dy₅B₂C₆ was analyzed showing a broad homogeneity range described by the formula Dy₅(BC)_x where (7.5 ≤ x ≤ 9.0).

Keywords: phase equilibria, single crystal, crystal structure.

1. Introduction

Up to now the phase relations in the general RE–B–C systems were not studied in sufficient detail so far. Majority of the discovered ternary rare-earth metal (RE) boron carbides RE_xB_yC_z revealed from partial or complete investigations of ternary RE–B–C phase diagrams for RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Ho, Er [1–11]. The crystal chemistry of the ternary rare-earth metal (RE) boride carbides RE_xB_yC_z comprises different structural arrangements with B_yC_z entities ranging from zero-dimensional (0-D) units isolated from each other in a matrix formed from the rare earth metal atoms to one-, two-, and three-dimensional networks alternating or surrounded by metal sublattices, which are closely related to the *valence electron count* (VEC) per light atoms. Indeed, some new different structural types have been reported so far solely for the most electron-rich compounds, i.e., those containing finite quasi-molecular entities and having a large VEC [1]. These finite B_yC_z chains embedded in voids of the metal atom matrix may have various lengths ranging from 2 to 13 non-metal atoms up to now, and chains of different sizes as well as isolated C atoms can coexist. Novel representatives were discovered during our recent investigation of the La–B–C [4], Ce–B–C [5], Pr–B–C [6] and Tb–B–C systems [9]. Our latest studies of the isothermal section of the ternary Dy–B–C phase diagram at 1270 K, crystallographic data for all its ternary compounds

and the structure refinement of DyB_2C_2 as well as homogeneity range of the solid solution based on $\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ phase are the subject of present work.

2. Experimental details

2.1. Synthesis of alloys

Polycrystalline samples were prepared from commercially available pure elements: dysprosium with a claimed purity of 99.99 at%, Alfa – Aesar, Johnson Matthey Company, sublimed bulk pieces; crystalline boron powder, purity 99.99 at%, H. C. Starck, Germany; graphite powder, purity 99.98 at%, Aldrich. Before use, the graphite and boron powders were degased overnight at 1220 K and $p < 10^{-5}$ mbar. Dysprosium ingots were filed to coarse powders with beryllium bronze files (Dönges GmbH, Germany). Stoichiometric mixtures of the constituents were compacted in stainless steel dies. The pellets were arc-melted under purified argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The alloy buttons of 1g were turned over and remelted two times to improve their homogeneity. The samples were then wrapped in molybdenum foil and annealed in silica tubes under argon for one month at 1270 K. Subsequent heating for some samples just above the melting point was carried out in a high-frequency furnace (TIG-10/300, Hüttinger, FRG) under argon atmosphere for several hours at different temperatures. Finally, the samples were also annealed at 1270 K in evacuated silica tubes for one month by procedure described above and subsequently quenched in cold water. Sample handling was carried out under argon atmosphere in a glove box ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 0.1$ ppm) or through the Schlenk technique.

2.2. X-ray diffraction and structure refinement

X-ray powder diffraction patterns were obtained on a powder diffractometer STOE STADI P with $\text{MoK}\alpha_1$ radiation, using Lindemann glass capillaries sealed under dried argon to avoid hydrolysis. Refinement of the unit cell parameters for the investigated ternary compounds $\text{Dy}_x\text{B}_y\text{C}_z$, as well as the phase analysis was performed with WinCSD [12] and WinXPOW [13] program packages. The results are given in Table 1. Small irregularly-shaped single crystals of DyB_2C_2 were selected from the mechanically crushed sample of $\text{Dy}_{20}\text{B}_{40}\text{C}_{40}$ nominal composition and sealed under argon atmosphere in glass capillaries. The single crystal X-ray diffraction data of DyB_2C_2 were collected at room temperature on a STOE IPDS II image plate diffractometer with monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation. All relevant crystallographic data are listed in Table 2. The starting atomic parameters were derived via direct methods using the program SIR97 [14]. They were subsequently refined with the program SHELX-97 [15] within the WinGX program package [16] (full matrix least-squares on F^2) with anisotropic atomic displacement parameters for dysprosium atoms. No additional reflections with regard to the DyB_2C_2 type unit cell were detected. The atomic coordinates and displacement parameters are listed in Table 3.

2.3. Microprobe analysis

For metallographic investigation and electron probe microanalysis (EPMA) some alloys were embedded in Woods metal (Fluka Chemie, Switzerland) with a melting point of ca. 350 K. The samples were polished on a nylon cloth using chromium(III) oxide (Bühler Isomet) suspended in dry petroleum with grain sizes 1–5 μm . Qualitative and quantitative composition analyses of the samples were performed by energy dispersive

X-ray spectroscopy (EDX) and wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDX) on a scanning electron microscope TESCAN 5130 MM with an Oxford Si-detector and with an Oxford INCA WAVE 700 detector. DyB_2C_2 standard was used to deduce the compositions of the new compounds. The boron and dysprosium contents were investigated in the alloys. For the chemical microprobe, the polishing procedure had to be performed or repeated just before the measurements and the surface of the samples was protected by dry petroleum. Metallographic and EPMA analyses of the Dy–B–C samples reveal the ternary boron carbide DyB_2C_2 [17] to be in phase equilibria with new compound $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$ and $\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$. $\text{Dy}_5\text{B}_{2.6}\text{C}_{6.4}$ ($\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ structure type) [18] is in phase equilibrium with $\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_5$ [19] and $\text{Dy}_4\text{B}_3\text{C}_4$ [20]. The results of the EPMA for dysprosium boron carbide $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$ ($7.5 \leq x \leq 9.0$) samples are listed in Table 4.

3. Results and discussion

3.1. Phase equilibria at 1270 K in the Dy–B–C ternary system

The isothermal section of the Dy–B–C phase diagram at 1270 K is shown in Fig. 1. According to the phase diagram the boundary Dy–B system there occur five binary dysprosium borides. Four of them DyB_2 , DyB_6 , DyB_{12} and DyB_{66} are formed by peritectic reactions at ~ 2370 K, 2470 K, 2370 K and 2300 K, respectively. DyB_4 melts congruently at 2770 K. DyB_6 exhibits a narrow homogeneity range [21]. The data on the binary Dy–C phase diagram was recently assessed [22].

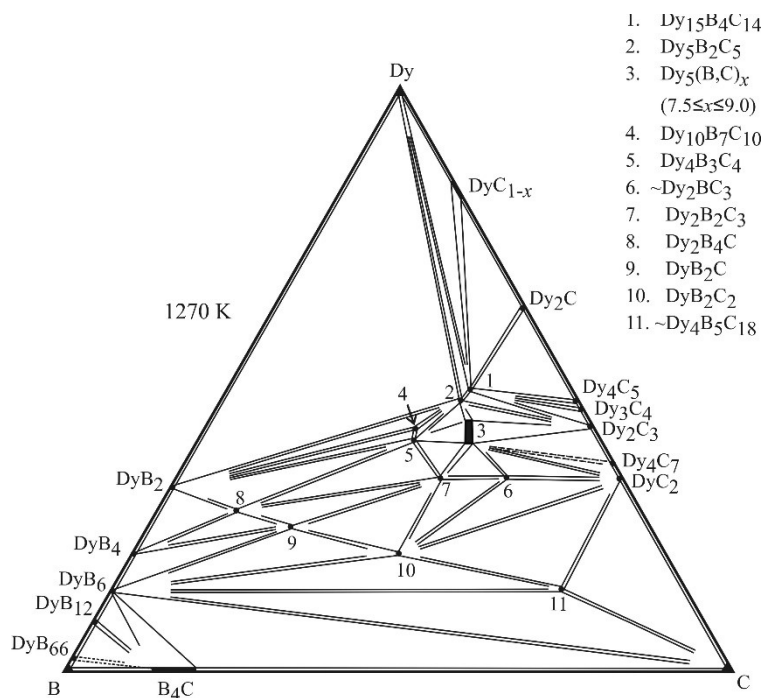


Fig. 1. Isothermal section of the Dy–B–C phase diagram at 1270 K.

A small range of homogeneity of DyC_{1-x} at the composition DyC_x ($0.33 < x < 0.45$) was detected. At low temperatures (proper temperature is unknown) and at 2:1 stoichiometry ($x=0.5$) the compound undergoes an ordering of carbon atoms in the structure, leading to the trigonal anti- CdCl_2 -type structure. According to the XRD powder data, Dy_4C_5 belongs to the $\alpha\text{Y}_4\text{C}_5$ structure type. The sesquicarbide, Dy_2C_3 crystallizes in the Pu_2C_3 -type structure and the binary compound Dy_4C_7 is isomorphic with $\alpha\text{Ho}_4\text{C}_7$ -type structure. No extension into the ternary domain has been detected for the known binary compound " B_4C " [23].

Table 1

Crystallographic data for ternary compounds detected in the Dy–B–C system

№	Compound	Space group	Structure type	Unit cell parameters (Å)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1.	$\text{Dy}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$	<i>P4/mnc</i>	$\text{Tb}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$	8.0882(1)		15.8846(3)
2.	$\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_5$	<i>P4/ncc</i>	$\text{Gd}_5\text{B}_2\text{C}_5$	8.0987(1)		10.795(1)
3.	$\text{Dy}_5(\text{BC})_x$ ($7.5 \leq x \leq 9.0$)	<i>P4/ncc</i>	$\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$	8.012(1) 8.0220(7)		11.499(2) 12.193(2)
4.	$\text{Dy}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$	<i>C2/c</i>	$\text{Tb}_{10}\text{B}_7\text{C}_{10}$	11.387(3)	11.147(3) $\beta = 98.06(2)$	23.715(4)
5.	$\text{Dy}_4\text{B}_3\text{C}_4$	<i>P-1</i>	$\text{Gd}_4\text{B}_3\text{C}_4$	3.5545(6) $\alpha = 93.23(1)$	3.5999(6) $\beta = 96.74(1)$	11.739(1) $\gamma = 90.16(1)$
6.	$\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$	—	—	—	—	—
7.	$\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$	<i>Cmmm</i>	$\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$	3.396(1)	13.694(8)	3.627(1)
8.	$\text{Dy}_2\text{B}_4\text{C}$	<i>Immm</i>	$\text{Dy}_2\text{B}_4\text{C}$	3.2772(9)	6.567(1)	7.542(2)
9.	DyB_2C	<i>Pbam</i>	LuB_2C	6.7893(3)	6.7776(3)	3.7254(1)
10.	DyB_2C_2^*	<i>P4/mbm</i>	DyB_2C_2	5.3433(6)	—	3.5567(4)
11.	$\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$	—	—	—	—	—

* - X-ray powder data.

Eleven ternary compounds have been detected. They are of constant composition, except for (3) $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$ ($7.5 \leq x \leq 9.0$). Nine ternary compounds, which were reported earlier, have been confirmed. Two ternaries (6) $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$ and (11) $\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ have been synthesized for the first time. Their crystal structure remains unknown. Metallographic investigation, X-ray powder diffraction and EPMA analyses revealed the new compound $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$ to be in equilibria with $\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$ and DyB_2C_2 (Fig. 2 a) as well $\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ to be in equilibria with DyB_2C_2 and DyB_6 .

The composition of " DyBC " [24] was defined as $\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$ via EPMA analyses and the crystal structure of $\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$ belongs to the $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$ structure type [25].

Fig. 2b shows the two-phase region of the Dy–B–C ternary system between $\text{Dy}_5\text{B}_{2.0}\text{C}_{5.5}$ and $\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_5$ confirmed by refinement of the X-ray powder diffraction data and EPMA. Supplementary, the chemical analysis of alloy $\text{Dy}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$ was performed in the Mikroanalytisches Labor Pascher in Remagen-Bandorf, Germany. The obtained data of Dy 44.9 at. %, B 11.0 at. % and C 44.1 at. % are in good agreement with the crystal structure model [26].

The crystallographic parameters of ternary phases in the Dy–B–C system are listed in Table 1. Two new ternary compounds $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$, $\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ have been discovered and characterized by EPMA in the samples being homogenized at 1270 K. Their crystal

structure needs additional study. The crystal structure of $\text{Dy}_2\text{B}_4\text{C}$ was solved from X-ray single crystal data [27] and $\text{Dy}_{14}\text{B}_4\text{C}_{14}$ from X-ray powder diffraction data [26]. For the reported earlier tetragonal structure of DyB_2C [24], the crystal system was corrected in [28] to orthorhombic and crystallize in LuB_2C structure type. It is worth noting that contrary to the known data on $RE\text{--B--C}$ systems no new phases in the Dy–B–C system were found in the arc melted alloys.

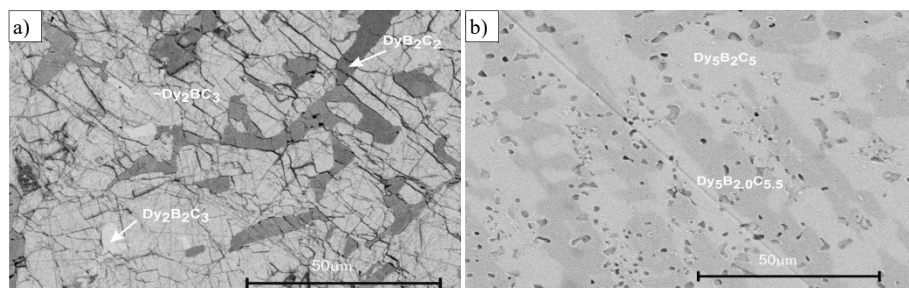


Fig. 2. Backscattered electron image of the annealed bulk samples: a) $\text{Dy}_{30}\text{B}_{25}\text{C}_{45}$; b) $\text{Dy}_{40}\text{B}_{16}\text{C}_{44}$. Phase composition is in accordance with the XRD and EPMA data.

3.2. Crystal structure of DyB_2C_2

A recent reinvestigation of the structures of $RE\text{B}_2\text{C}_2$ ($RE = \text{La--Nd, Tb--Tm, Lu}$) has been performed using powder X-ray diffraction data [29]. Refinements in $P4/mbm$ are in agreement with the earlier predicted crystal structure characterized by only heteroatomic B–C bonds, however, in distorted squares and octagons, in contrast to the structural model proposed in [30, 31]. Here we report on the single crystal X-ray investigations of DyB_2C_2 , the phase with the interesting magnetic properties [32, 33]. The metrics of the unit cell alone leads to the structural model proposed and refined on the basis of the powder XRD data by Yamauchi et al. [17] and by van Duijn et al. [34], space group $P4/mbm$ with alternating B and C atoms. The cell parameters, atomic coordinates and displacement parameters are given in Table 2 and 3, respectively.

Two types of B–C bonds are present: long bonds of $1.60(4)\text{Å}$, with B–C–B angle of $135.1(3)^\circ$ in the four- and eight-member rings and short bonds of $1.518(9)\text{Å}$, with B–C–B angle of $84.5(7)^\circ$, unique to the eight-member rings (Fig. 3). Dy atoms located above the centers of the eight-member rings have slightly shorter contacts to C ($2.673(8)\text{Å}$) than to B ($2.733(9)\text{Å}$). Dy atoms are packed in a slightly distorted simple cubic array. Dy–Dy distances are of $3.560(1)\text{Å}$ parallel to $[001]$ and of $3.780(1)\text{Å}$ in (001) plane. They are comparable with other $RE\text{--}RE$ distances observed in the neutron diffraction and X-ray single crystal studies taking into account the lanthanoid contraction [29, 35].

3.3 Solid solution $\text{Dy}_5(\text{BC})_x$ ($7.5 \leq x \leq 9.0$)

The crystal structure, twinning and intergrowth of the samples with different compositions on the $\sim\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ compound were investigated in [36, 37]. These samples exhibit a pronounced tendency to form besides crystal twins and coherently intergrowth domains of different phases. For $\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ only the unit cell parameters and structure type was assigned.

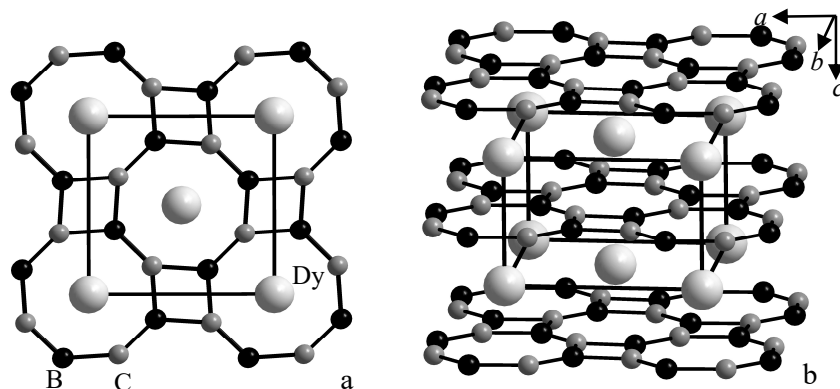


Fig. 3. Projection on the (001) plane (a) and side view (b) of the DyB_2C_2 crystal structure. Boron-carbon rings are emphasized.

Table 2

Crystal structure data and structure refinement parameters for DyB_2C_2

Empirical formula	DyB_2C_2
Crystal system	Tetragonal
Space group	$P4/mbm$ (No. 127)
Pearson symbol	$tP10$
Formula per unit cell (Z)	2
Lattice parameters	
$a / \text{\AA}$	5.345(1)
$c / \text{\AA}$	3.5600(5)
Unit cell volume / $\text{\AA}^3$	101.73(4)
Calculated density / (g/cm^3)	6.174
Absorption coefficient / ($1/\text{cm}$)	27.694
Crystal size / mm^3	0.030 x 0.022 x 0.019
Radiation and wavelength / $\text{\AA}$	Mo $K\alpha$, 0.71069
Diffractometer	STOE IPDS II
Refined parameters	8
Refinement	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ and $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$	70.4, 0.807
h, k, l	$-8 < h < 8, -7 < k < 7$ $-5 < l < 5$
Collected reflections	1134
Independent reflections	190 ($R_{\text{int}} = 0.094$)
Reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$	90 ($R_{\sigma} = 0.033$)
Final R_1^a indices (R_1^a all data)	0.046 (0.049)
Weighted wR_2^b factor (wR_2^b all data)	0.046 (0.096)
Goodness-of-fit on F^2 :	1.2
Extinction coefficient	0.0028(6)
Largest diff. peak and hole / ($e/\text{\AA}^{-3}$)	-2.47/1.32

^a $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$;

^b $wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, $[w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0.0766P)^2 + 0P]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Table 3

Positional and anisotropic displacement parameters for DyB₂C₂

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / <i>U</i> _{iso} , Å ²
Dy*	2 <i>a</i>	0	0	0	0.0069(8)
B	4 <i>h</i>	0.355(1)	0.144(1)	0.5	0.008(2)
C	4 <i>h</i>	0.159(3)	0.340(3)	0.5	0.010(8)

**U*₁₁ = *U*₂₂ = 0.00694(9); *U*₃₃ = 0.0054(9); *U*₁₃ = *U*₂₃ = *U*₁₂ = 0.

We observed a large variation of cell parameters of this phase [38]. This was also evidenced for other rare earths. The structural arrangement of $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ ($\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ structure type) consists of a 3 D-framework of rare-earth atoms resulting from the stacking of slightly corrugated two-dimensional squares, which lead to the formation of octahedral voids and distorted bicapped square antiprismatic cavities. They are filled with isolated carbon atoms and two-fold disordered [CBCC] units, respectively. Our systematic studies of the crystal structure and the similar solid solution $\text{La}_5\text{B}_{2-x}\text{C}_{6+y}$ led to the formula $\text{La}_5(\text{BC})_x$ ($5.6 \leq x \leq 8.8$) [4]. The studied samples with different compositions nearby to $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ exhibited different cell parameters (see Table 4). These data evidenced on the homogeneity range of this ternary compound. Variation of the values of the lattice parameters are pronounced depending upon Dy and non-metal atoms stoichiometry (see Table 4). This is the reason for the large homogeneity region of this compound. The WDX analysis of the investigated samples shows that the boron content in the anionic chains $[\text{C1}=\text{B}-\text{C2}=\text{C1}]^{7-}$ in the crystal structure (assuming the formal charge for the B/C atoms obey the octet rule) of $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ varies from 16(1) to 19(1) at.% B (Table 4). This leads to a decrease in the charge of $[\text{C1}=\text{B}-\text{C2}=\text{C1}]^{7-}$ as well as to disorder of light elements B and C2. The overall charge of the anionic part seems to be compensated by the introduction of single carbon atoms (C3) into Dy octahedra. The crystallographic analysis of $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ structure type and the solid solution was described in detail in [4, 36]. So, the homogeneity region of $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ was defined as $\text{Dy}_5(\text{BC})_x$ ($7.5 \leq x \leq 9.0$) and is shown in Fig. 1. The electron balance of $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ can be written as $(\text{Dy}^{3+})_5(\text{C}^{4-})_{0.25}(\text{CBCC}^{7-})_2$. The isostructural lanthanum compound $\sim\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ exhibits a more pronounced homogeneity region than $\sim\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_6$ due to the fact that contrary to the La–B–C system in the Dy–B–C another ternary compound $\text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_5$ with close composition also exists.

Table 4

Results of EPMA investigation for alloys* $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$, $7.5 \leq x \leq 9.0$

Composition	Lattice parameters (<i>a</i> , <i>c</i> in Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å ³)	B, at. %
$\text{Dy}_5\text{B}_{2.0}\text{C}_{5.5}^a$	8.012(1) 11.499(2)	1.435	738.2(5)	16(1)
$\text{Dy}_5\text{B}_{2.6}\text{C}_{6.4}^b$	8.0220(7) 12.193(2)	1.519	784.6(4)	19(1)

* Phase equilibria in alloys were also confirmed by X-ray powder diffraction:

^a $\text{Dy}_5\text{B}_{2.0}\text{C}_{5.5} + \text{Dy}_5\text{B}_2\text{C}_5$, ^b $\text{Dy}_5\text{B}_{2.6}\text{C}_{6.4} + \text{Dy}_4\text{B}_3\text{C}_4$

4. Conclusions

The isothermal section of the Dy–B–C phase diagram at 1270 K was investigated by means of X-ray diffraction, microstructure and EPMA analyses. Eleven ternary compounds were found to occur. For nine of them, namely DyB₂C₂, Dy₂B₄C, DyB₂C, Dy₅B₂C₅, Dy₅B₂C₆, Dy₂B₂C₃, Dy₄B₃C₄, Dy₁₀B₇C₁₀, Dy₁₅B₄C₁₄ the crystal structures were reported earlier. Elemental composition for Dy₂B₂C₃ was determined by electron probe microanalysis. For the first time we observed that the ~Dy₅B₂C₆ compound has a broad homogeneity range described by the formula Dy₅(BC)_x, 7.5 ≤ x ≤ 9.0. Two new ternary compounds were localized, namely ~Dy₂BC₃ and ~Dy₄B₅C₁₈. Binary compounds of the boundary Dy–B and Dy–C systems practically do not dissolve the third element C and B, respectively. In contrast to other rare earth metals with larger atomic radii (La–Sm), dysprosium boride carbides form structures with infinite one-dimensional planar or nearly planar (BC)_∞ ribbons. Single crystal X-ray diffraction study confirms that the four- and eight-member slightly puckered rings in the DyB₂C₂ structure consist of alternating B and C atoms.

Acknowledgements

The authors gratefully thank M. Babizhetskya for the sample preparation, H. Gärtling for X-ray intensity data collection, V. Duppel for EPMA analysis and Prof. A. Simon for helpful discussion (Max-Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany).

LITERATURE

1. Babizhetskyy V., Bauer J., Gautier R., Hiebl K., Simon A., Halet J.-F. Chapter 302: Structural, electronic and physical properties of solid-state rare-earth boride carbides, in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths: including Actinides. Volume 53 (Eds. Bünzli J.-C. G., Pecharsky V. K.). North-Holland, Amsterdam, 2018. -pp. 145–269. doi: 10.1016/bs.hpcr.2018.05.001
2. Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T. New ternary compounds Sc₃B_{0.75}C₃, Sc₂B_{1.1}C_{3.2}, ScB₁₅C_{1.60} and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700°C // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 148. P. 250–259. doi: 10.1006/jssc.1999.8446
3. Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium–Bor–Kohlenstoff // Monatsh. Chem. 1971. Vol. 102. P. 1129–1145. doi: 10.1007/BF00909940
4. Babizhetskyy V., Simon A., Bauer J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry // Monatsh. Chem. 2014. Vol. 145. P. 869–876. doi: 10.1007/s00706-014-1172-2
5. Babizhetskyy V., Hembara M., Levytskyy V. Phase equilibria in Ce–B–C system at 1270 K and 970 K // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2016. Vol. XLIV. P. 21–29 (in Ukrainian).
6. Babizhetskyy V., Simon A., Halet J.-F. Investigations in the ternary praseodymium-boron-carbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry // Solid State Sci. 2015. Vol. 47. P. 73–77. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.008
7. Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system Europium–Boron–Carbon // Ceramurgia Intl. 1979. Vol. 5. P. 105–109. doi: 10.1016/0390-5519(79)90014-0
8. Ruiz D., Garland M. T., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J. Electron probe microanalysis in the ternary Gd–B–C system // Solid State Sci. 2002. Vol. 4. P. 1173–1178. doi: 10.1016/S1293-2558(02)01382-1

9. Babizhetskyy V., Levytskyy V. Phase equilibria and crystal structure of compounds of the Tb–B–C system at 1270 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2019. Is. 60. Pt. 1. P. 12–20 (in Ukrainian). doi: 10.30970/vch.6001.012
10. Bauer J., Venneguès P., Vergneau J. L. The ternary system Holmium–Boron–Carbon; isothermal section at 1500 °C // *J. Less-Common Met.* 1985. Vol. 110. P. 295–298. doi:10.1016/0022-5088(85)90335-2
11. Babizhetskyy V. Phase equilibria in Er–B–C system at 1270 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2017. Is. 58. Pt. 1. P. 3–12 (in Ukrainian).
12. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. doi:10.1107/S1600576714001058
13. Stoe WinXPOW (Version 2.1). Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
14. Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al. SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.
15. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. A64. P. 112–122. doi:10.1107/S0108767307043930
16. Farrugia L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. Vol. 45. P. 849–854. doi:10.1107/S0021889812029111
17. Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., et al. Antiferroquadrupolar ordering and magnetic properties of the tetragonal DyB₂C₂ compound // *J. Phys. Soc. Japan.* 1999. Vol. 68. N 6. P. 2057–2066.
18. Bidaud E., Hiebl K., Bauer J. Structural and magnetic properties of the rare-earth borocarbides. R₆B₂C₆ (R=Y, Ce–Tm). // *J. Alloys Compd.* 2001, Vol. 316, P. 75–81.
19. Oeckler O., Mattausch Hj., Bauer J., Simon A. Ordnung und Fehlordnung der Anionen in tetragonalen Boridcarbiden der Seltenerdmetalle // *Z. Naturforsch.* 2004, Vol. 59b, P. 1551–1562.
20. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides RE₁₀B₇C₁₀ and RE₄B₃C₄ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, Vol. 635, P. 737–742. doi: 10.1002/zaac.200900021
21. Kuz'ma Yu., Chaban N. Binary and ternary systems containing boron. Metallurgia. Moscow. 1990.
22. Babizhetskyy V., Kotur B., Levytskyy V., Michor H. Chapter 298: Alloy systems and compounds containing rare earth metals and carbon, in: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Including Actinides*, Amsterdam: North-Holland, 2017. – pp. 1–263. doi:10.1016/bs.hpcr.2017.09.001
23. Rogl P.F., Vrestal J., Tanaka T., Takenouchi S. The B-rich side of the B–C phase diagram // *CALPHAD.* 2014. Vol. 4. P. 3–12. doi: 10.1016/j.calphad.2013.07.016
24. Bauer J., Debuigne J. Sur les borocarbures de dysprosium. // *J. C. R. Acad. Sci. (Paris), Sbr. C.* 1972. Vol. 274. P. 1271–1274.
25. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of terbium borocarbide Tb₂B₂C₃ // *Z. Naturforsch.* 2008. Vol. 63b. P. 929–933. doi: 10.1515/znb-2008-0802
26. Babizhetskyy V., Simon A., Mattausch Hj., Hiebl K., Zheng C. New ternary rare-earth metal boride carbides R₁₅B₄C₁₄ (R = Y, Gd–Lu) containing BC₂ units: crystal and electronic structures, magnetic properties // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 2343–2351. doi: 0.1016/j.jssc.2010.07.046
27. Babizhetskyy V., Zheng C., Mattausch Hj., Simon A. Ternary rare earth metal boride carbides containing two-dimensional boron-carbon network: The crystal and electronic structure of R₂B₄C (R = Tb, Dy, Ho, Er) // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180. P. 3515–3520. doi: 10.1016/j.jssc.2007.10.014

28. Babizhetskyy V., Simon A., Hoch C., et al. Structural, electronic and magnetic properties of layered REB_2C compounds ($\text{RE} = \text{Dy, Tm, Lu}$) // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 191. P. 121–128. doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.062
29. Onoyama K., Kaneko K., Indoh K., Yamauchi H., Tobo A., Onodera H., Yamaguchi Y. Systematic study on crystal structures in tetragonal RB_2C_2 ($\text{R}=\text{Rare Earth}$) compounds // J. Phys. Soc. Jpn. 2001. Vol. 70. P. 3291–3295. doi: 10.1143/jpsj.70.3291
30. Smith P.K., Gilles P.W. High temperature rare-earth–boron–carbon studies-III. LnB_2C_2 and the ternary phase diagram // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, 375–382.
31. Rocquefelte X., Bouleffhel S. E., Ben Yahia M., Bauer J., Saillard J.-Y., Halet J.-F. Structural preference versus metal within the MB_2C_2 ($\text{M}=\text{Mg, Sc, Ca, Y, Ln}$) phases: The coloring problem revisited by DFT calculations // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44, P. 7542–7545. doi: 10.1002/anie.200503080
32. Yamauchi H., Osakabe T. High-pressure studies of DyB_2C_2 // J. Korean Phys. Soc. 2013. Vol. 62, P. 2084–2087.
33. Ohoyama K., Indoh K., Yamaguchi H., Tobo A., Matsuoka E., Sato M., Katano S., Onodera H. Field-induced magnetic structures in antiferroquadrupolar ordering compound DyB_2C_2 // J. Phys. Soc. Japan 2008. Vol. 77, 114703. doi: 10.1143/JPSJ.77.114703
34. van Duijn J., Suzuki K., Atfield J. P. Boron–Carbon Order in CeB_2C_2 // Angew. Chem. 2000. Vol. 112. P. 373–374.
35. Babizhetskyy V., Hoch C., Mattausch H., Simon A. Boron–carbon order and symmetry control: single-crystal X-ray study of SmB_2C_2 . Z. Naturforsch. 2006, Vol. 61b, P. 727–732. doi: 10.1515/znb-2006-0612
36. Oeckler O., Mattausch H., Bauer J., Simon A. Über die Kristallstruktur der Phase $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. Vol. 627. P. 779–788. doi: 10.1002/1521-3749(200104)627:4%3C779::AID-ZAAC779%3E3.0.CO;2-Y
37. Oeckler O., Duppel V., Bauer J., Mattausch H., Simon A. Twinning and intergrowth of rare earth boride carbides // Acta Cryst. 2002. Vol. B 58. P. 161–167. doi: 10.1107/S0108768101019772.
38. Köhler J., Babizhetskyy V. New ternary borocarbides in the Dy–B–C system. Proceedings of the 4th International Symposium on Structure - Property Relationships in Solid State Materials, Bordeaux, France, 24–29 June 2012, P. 43.

РЕЗЮМЕ

Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Богдан КОТУР, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ Dy–B–C ПРИ 1270 K

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

Зразки для дослідження синтезовано сплавленням вихідних компонентів високої чистоти. Порошки графіту та бору перед використанням дегазували прожарюванням за температури 1270 K та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку Dy перемішували з порошками бору та графіту, взятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій прес-формі. Спресовані таблетки масою 1,000 г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал сплавів, загорнутих у молибденову фольгу, проводили при 1270 K упродовж 800 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Зразки для дослідження готували в атмосфері очищеного аргону, використовуючи посудини Шленка, шафу з інертною атмосферою та капіляри Ліндемана, заповнені і запаяні під аргonom.

Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–B–C при 1270 К. Ідентифіковано одинадцять тернарних сполук постійного складу, за винятком $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$ ($7,5 \leq x \leq 9,0$). Для дев'яти з них визначено кристалічну структуру та уточнено періоди елементарної комірки. За допомогою методу рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі та РФА визначено склади двох нових сполук $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$ і $\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ з невідомою кристалічною структурою. Сполука $\sim\text{Dy}_2\text{BC}_3$ утворює рівноважні двофазні області зі сполуками DyB_2C_2 , DyC_2 та $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$ ($7,5 \leq x \leq 9,0$), а фаза з найбільшим вмістом Карбону $\sim\text{Dy}_4\text{B}_5\text{C}_{18}$ – зі сполуками DyC_2 , DyB_2C_2 , DyB_6 та Карбоном. Область з високим вмістом Бору поблизу бінарного бориду DyB_{66} не досліджено. Для сполуки $\sim\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_6$, що кристалізується у структурному типі $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ (просторова група $P4/ncc$) визначено область гомогенності, яку описано формулою $\text{Dy}_5(\text{B,C})_x$ ($7,5 \leq x \leq 9,0$). Виявлено значну зміну параметрів елементарної комірки, яка зумовлена особливостями кристалічної структури СТ $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$. Сполуку DyB_2C_2 (СТ LaB_2C_2) використано нами як стандарт під час дослідження сполук системи Dy–B–C методом рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі раніше досліджували лише методом порошкової дифракції. Її кристалічну структуру уточнено рентгенівським дифракційним методом монокристала: ПГ $P4/mbm$, $Z = 2$, $a = 5,345(1)$, $c = 3,5600(5)$ Å, $R1 = 0.046$ ($wR2 = 0,049$) для 585 рефлексів з $I_o > 2\sigma(I_o)$. Склад сполуки, раніше описаної в літературі як “DyBC”, за допомогою методу рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі уточнено як $\text{Dy}_2\text{B}_2\text{C}_3$ (СТ $\text{Tb}_2\text{B}_2\text{C}_3$).

Ключові слова: фазові рівноваги, монокристал, кристалічна структура.

Стаття надійшла: 06.08.2019
Після доопрацювання: 22.08.2019
Прийнята до друку: 28.08.2019

УДК 546. 881. 883. 181.1

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.056>

Ярослава ЛОМНИЦЬКА, Марія ДЗЕВЕНКО, Анастасія КУШНІР

ВЗАЄМОДІЯ ТАНТАЛУ ТА ВАНАДІЮ З ВЕЛИКИМ ВМІСТОМ ФОСФОРУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yalomnytska@gmail.com*

Рентгенівськими порошковими методами аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Ta–V–P в області 50–67 ат. % P і, з врахуванням попереднього дослідження в області 0–50 ат. % P, побудовано діаграму фазових рівноваг за температури 1 070 К. Виявлено існування вищого тернарного фосфіду $Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P_2$ та з'ясовано, що його кристалічна структура належить до типу $OsGe_2$ ($C2/m$, $a=8,8602(4)$, $b=3,2666(2)$, $c=7,4867(4)$ Å, $\beta=119,309(2)^\circ$). Цей фосфід можна вважати стабілізованим домішкою ванадію бінарним фосфідом TaP_2 , який, як з'ясовано під час дослідження, існує за температури 870 К, а за температури 1 070 К розкладається на TaP і P . За таких же температурних умов існує фосфід VP_2 зі структурою типу $OsGe_2$.

Ключові слова: тернарні фосфіди, кристалічна структура, фазові рівноваги, рентгенівські методи аналізу.

Вступ

Взаємодію компонентів у системі Ta–V–P раніше досліджено рентгенівськими методами аналізу за 1 070 К, однак лише в області до 50 ат. % фосфору [1]. У цій концентраційній ділянці системи побудовано частину ізотермічного перерізу діаграми стану. З'ясовано, що твердий розчин заміщення на основі V_2P (структурний тип Co_2Si) досягає граничного складу $V_{0,8}Ta_{1,2}P$ (структурний тип $TiNiSi$, для $V_{2,0-0,8}Ta_{0-1,2}P$ $a=6,200(5)$ – $6,374(3)$, $b=3,302(3)$ – $3,396(2)$, $c=7,548(4)$ – $7,677(3)$ Å), а між ізоструктурними фосфідами M_3P (структурний тип Ti_3P) утворюється неперервний ряд твердих розчинів заміщення $(Ta,V)_3P$. У спорідненій системі Nb–V–P [2] також існує неперервний ряд твердих розчинів заміщення $(Nb,V)_3P$ зі структурою типу Ti_3P і твердий розчин заміщення на основі V_2P (структура типу $CoSi_2$) до граничного складу $NbVP$ зі структурою типу $TiNiSi$ (надструктура до типу $CoSi_2$). Під час дослідження взаємодії танталу з фосфором і деякими перехідними металами, зокрема в системах Ta–Cr–P [3], Ta–Ti–P [4] за 1 070 К, ми виявили існування вищих тернарних фосфідів зі структурою типу $OsGe_2$: $Ta_{0,92(2)}Cr_{0,08(2)}P_2$ ($a=8,8590(3)$, $b=3,2671(2)$, $c=7,4874(3)$ Å, $\beta=119,315(2)^\circ$); $Ta_{0,855(7)-0,93(3)}Ti_{0,145(7)-0,07(3)}P_2$ ($a=8,8446(2)$ – $8,8556(9)$, $b=3,26054(7)$ – $3,2654(4)$, $c=7,4741(1)$ – $7,4846(8)$ Å, $\beta=119,308(1)$ – $119,307(2)^\circ$). Це дало змогу припустити, що у системі Ta–V–P в області високого вмісту фосфору теж утворюється фосфід зі структурою типу (CT) $OsGe_2$.

Ця праця присвячена подальшому дослідженню взаємодії компонентів у системі Ta–V–P з метою пошуку вищих фосфідів і побудови діаграми фазових рівноваг в області до 67 ат. % P.

Методика експерименту

Для дослідження взаємодії у потрібній системі Ta–V–P зразки масою 0,5 г синтезували спіканням у вакуумованих кварцових ампулах (підняття температури на 100° за добу і витримування за 1 070 K протягом 7 діб) з наступним гомогенізувальним відпалюванням за 1 070 K (800 год), після чого їх гартували у холодній воді, щоб зафіксувати стан за цієї температури. Для синтезу використовували високочисті порошки металів і червоного фосфору з умістом основного компонента, не меншим за 99,99 мас. %. Досліджували зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше, ніж на 2 мас. %.

Досліджували зразки методами рентгенівського аналізу: фазового аналізу за дифрактограмами, структурного аналізу методом порошку (дифрактометри ДРОН-2М, FeK_α випромінювання; ДРОН-3М, CuK_α випромінювання з кроком сканування 2θ 0,05° і часом експозиції в кожній точці 10–20 с; STOE STADI P, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінювання з кроком сканування 2θ 0,015° і часом експозиції в кожній точці 100–200 с). Для розрахунків використовували комплекси програм WinCSD [5] і Full Prof [6]. Структуру сполук розшифрували методом Рітвельда за дифрактограмами порошку [7].

Результати експерименту та їхнє обговорення

У подвійних фосфідних системах з вмістом понад 0,50 мол. частки P підтверджено за 1 070 K існування лише двох сполук: TaP (СТ NbAs) і VP (СТ NiAs) [8, 13]. Сполуки TaP_2 [9] зі структурою типу OsGe_2 синтезом за температури 1 070 K не отримано. Не отримано також за 1 070 K вищих фосфідів ванадію $\text{VP}_{1,75}$ (дефектний (СТ PbFCl) [10] та VP_4 (СТ CrP₄) [12], одержаних в умовах високого тиску, а також VP_2 (СТ OsGe_2) [11].

Для дослідження взаємодії компонентів у потрібній системі Ta–V–P синтезовано низку зразків. Результати фазового аналізу зразків дали змогу визначити фазові рівноваги в області з високим вмістом фосфору і, разом з даними нашого попереднього дослідження в області 50 ат. % P, побудувати діаграму фазових рівноваг за 1 070 K, зображену на рис. 1. Результати дослідження за 870 K частини системи наведено поруч.

Щоб визначити, за яких температур існує дифосфід TaP_2 , ми синтезували декілька зразків цього складу за температур 1 070, 1 170 і 870 K методом спікання. Лише за температури 870 K вдалося отримати дифосфід TaP_2 зі структурою типу OsGe_2 , причому без домішки фосфіду TaP і без залишку фосфору. За вищих температур (1 070 і 1 170 K) існує лише монофосфід TaP, крім того, в ампулі містився залишок фосфору. Отож, дифосфід TaP_2 , який у нашому дослідженні утворився за температури 870 K, за вищих температур розкладається на монофосфід і фосфор. Ми підтвердили наявність відповідних сполук за різних температур уточненням структур (рис. 1, а, б, табл. 1, 2). Точної температури розкладу $\text{TaP}_2 \rightarrow \text{TaP} + \text{P}$ не визначали.

Аналогічно проведене нами дослідження зразків у системі ванадій–фосфор підтвердило, що фосфід VP_2 зі структурою типу OsGe_2 [11] існує за температури

870 K, а за температури 1 070 K він повністю розкладається на VP [13] і фосфор (табл. 3, 4, рис. 2, в, г).

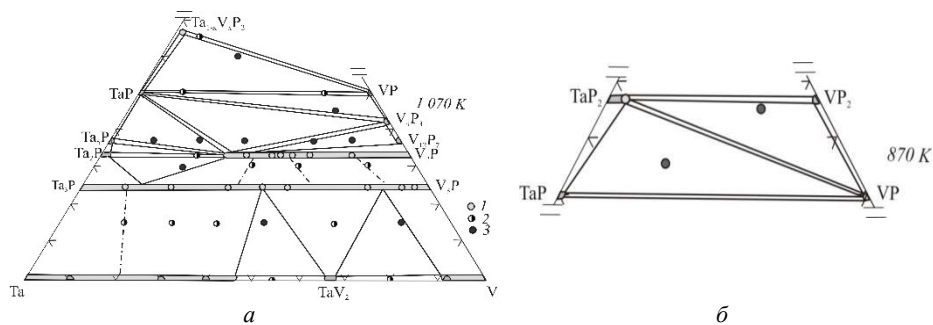


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи Ta-V-P за 1 070 K в області 0–67 ат. % P (а) та за 870 K в області 50–67 ат. % P (б); 1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазні зразки.

Fig. 1. Chemical and phase composition of the samples and the isothermal section of Ta-V-P system (0–67 at. % P) at $T = 1\,070\text{ K}$ (a) and at $T = 870\text{ K}$ in the region 50–67 at. % P (b); 1, 2, 3 – one phase, two phase and three phase specimens.

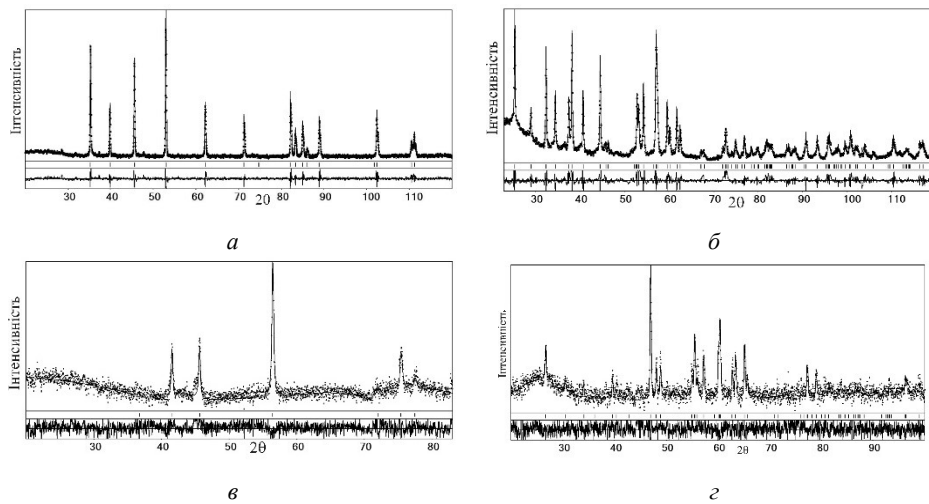


Рис. 2. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми сполук TaP за 1 070 K (а) і TaP₂ за 870 K (б), VP за 1 070 K (в) і VP₂ за 870 K (г) (Fe K_{α})

Fig. 2. Observed, calculated profiles and difference X-ray diffraction patterns for the compounds TaP at 1 070 K (a), TaP₂ at 870 K (b); VP at 1 070 K (c) and VP₂ at 870 K (d) (Fe K_{α})

Умови уточнення та кристалографічні характеристики фаз
TaP за 1 070 К, TaP₂ за 870 К, VP за 1 070 К, VP₂ за 870 К

Таблиця 1

Experimental details and crystallographic data for phases
TaP at 1 070 K, TaP₂ at 870 K; VP at 1 070 K and VP₂ at 870 K

Table 1

Склад фази	TaP	TaP ₂	VP	VP ₂
СТ	NbAs	OsGe ₂	NiAs	OsGe ₂
ПГ, Z	I4 ₁ md, 4	C2/m, 4	P6 ₃ /mmc, 2	C2/m, 4
Періоди ґратки				
a, Å	3,3174(1)	8,8584(3)	3,175(3)	8,457(2)
b, Å		3,2662(2)		3,1038(6)
c, Å	11,3342(7)	7,4855(3)	6,203(4)	7,165(1)
β, °		119,307(2)		119,274(5)
Розрах. густина, г/см ³	12,235(2)	8,340(1)	5,02(2)	4,570(3)
V, Å ³	124,73(1)	188,86(3)	54,2(2)	164,07(9)
Дифрактометр	ДРОН-2М, FeK _α , λ=1,93728 Å			
Спосіб уточнення	повнопрофільний			
Текстура в напрямі	[1 0 0] 1,1(1)	[0 1 0] 1,28(4)	—	—
Коеф. поглинання, 1/см	3378,07	2170,56	1662,40	1279,66
2θ max	111,16	120,05	80,25	100,00
(sinθ/λ) max	0,426	0,447	0,333	0,395
R _I	0,042	0,067	0,070	0,131
R _p	0,170	0,254	0,265	0,251

У зразках з високим вмістом Фосфору за 1 070 К утворюється сполука, дифрактограма якої подібна до дифрактограм вищих фосфідів у системах Ta–(Cr, Ti)–P, які мають моноклінну структуру типу OsGe₂.

Кристалічну структуру цього вищого фосфіду уточнено за однофазовим зразком складу Ta₂₉V₅P₆₆. Умови уточнення структури та кристалохімічні характеристики нової сполуки наведені в табл. 3, а координати атомів у табл. 4 (рис. 3). Атоми металу в структурі Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ утворюють статистичну суміш Ta/V. Як і в сполуках Ta_{0,92(2)}Cr_{0,08(2)}P₂, Ta_{0,93(3)}Ti_{0,07(3)}P₂, вміст домішки V у досліджуваній фазі дуже незначний (0,02 мол. частки). Склад нового вищого фосфіду можна зобразити формулою Ta_{1-x}V_xP₂ (x = 0,05). Слідова домішка V є чинником стабілізації фосфіду TaP₂ за 1 070 К.

Враховуючи те, що бінарні сполуки TaP₂ і VP₂ є ізоструктурними (СТ OsGe₂), ми припустили можливість утворення твердого розчину заміщення між фазами Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ і VP₂ (останній за температури 1 070 К не існує). Для цього дослідили трикомпонентні зразки поблизу складу VP₂. Зразок складу Ta₂₀V₁₀P₆₀ містить три фази: Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ + TaP + VP. Зразки складу Ta₆V₃₀P₆₄ і Ta₁₇V₁₇P₆₇ за температури 870 К містять фази: Ta_{0,95(3)}V_{0,05(3)}P₂ + VP₂. Отож, твердий розчин заміщення між ізоструктурними TaP₂ і VP₂ за 870 К не утворюється.

Таблиця 2

Координати й ізотропні теплові параметри атомів у структурах сполук
TaP (за 1 070 K) і TaP₂ (за 870 K), VP (за 1 070 K) і VP₂ (за 870 K)

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the phosphides
TaP (at 1070 K) and TaP₂ (at 870 K)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
TaP					
Ta	4a	0	0	0,0035(12)	3,28(2)
P	4a	0	0	0,4140(12)	3,06(2)
TaP ₂					
Ta	4i	0,1599(6)	0	0,1979(6)	3,4(1)
P1	4i	0,410(3)	0	0,121(2)	2,3(4)
P2	4i	0,866(3)	0	0,469(4)	4,3(5)
VP					
V	2a	0	0	0	2,3(1)
P	2c	1/3	2/3	1/4	2,0(1)
VP ₂					
V	4i	0,8426(13)	0	0,302(2)	0,7(5)
P1	4i	0,605(3)	0	0,406(3)	1,2(6)
P2	4i	0,138(2)	0	0,028(3)	0,9(7)

Таблиця 3

Умови уточнення та кристалографічні характеристики Ta_{1-x}V_xP₂

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the phase Ta_{1-x}V_xP₂

Склад фази	Ta _{0,95(3)} V _{0,05(3)} P ₂	
Склад зразка	Ta ₂₉ V ₅ P ₆₆	
СТ	OsGe ₂	
ПГ, Z	C2/m, 3	
Періоди ґратки, Å	$a=8,8602(4)$, $b=3,2666(2)$, $c=7,4867(4)$, $\beta=119,309(2)^\circ$	
V , Å ³	188,95(4)	
Розрах. густина, г/см ³	8,296(2)	
Дифрактометр	ДРОН-3М, CuK α , $\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$	
Спосіб уточнення	повнопрофільний	
Текстура в напрямку	[1 0 0] 0,90(3)	
Коеф. поглинання, 1/см	1183,39	
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	89,45	0,456
R_i , R_p	0,038,	0,140

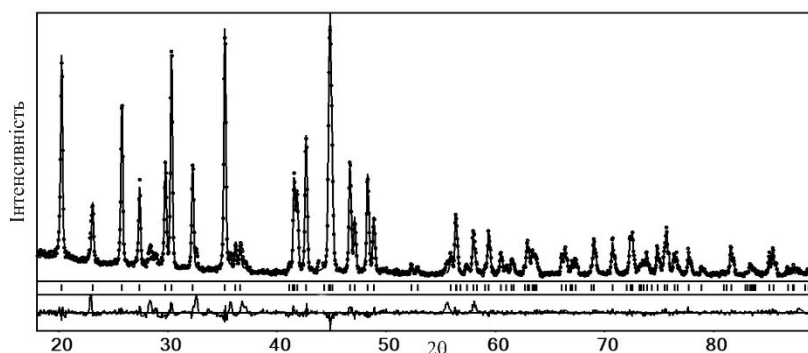
Таблиця 4

Координати й ізотропні теплові параметри атомів у структурі фази $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$

Table 4

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters of atoms for the phase $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
0,95(3) Ta + 0,05(3) V	4i	0,1611(4)	0	0,2003(5)	1,43(8)
P1	4i	0,408(2)	0	0,104(2)	2,4(4)
P2	4i	0,134(2)	0	0,527(2)	1,5(3)

Рис.3. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма сполуки $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$ (Cu $K\alpha$).Fig.3. Observed, calculated profiles and difference X-ray diffraction patterns for the phase $\text{Ta}_{0,95(3)}\text{V}_{0,05(3)}\text{P}_2$ (Cu $K\alpha$).

За характером фазових рівноваг система Ta–V–P відрізняється від системи Nb–V–P [2], оскільки в ній у області високого вмісту фосфору утворюється тернарний фосфід $\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x\text{P}_2$ зі структурою типу OsGe_2 , якого у системі з ніобієм немає. Водночас помітна подібність із системою Ta–Cr–P [3] як за існуванням вищого фосфіду $\text{Ta}_{1-x}\text{M}'_x\text{P}_2$, так і фази зі структурою типу TiNiSi (у системі з хромом це індивідуальна сполука, а в системі з ванадієм – склад твердого розчину заміщення). За утворенням вищого фосфіду $\text{Ta}_{1-x}\text{M}'_x\text{P}_2$ досліджена нами система також подібна до системи з титаном. Якщо стабілізація TaP_2 за температури 1 070 K відбувається завдяки домішці 0,01–0,05 мол. частки перехідного металу, то аналогічні фази мають утворюватись і в інших потрійних системах Ta–M'–P.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lomnytska Ya., Dzhigirey T. The interaction of components in the Ta–V–P system at 1 070 K // Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2015. Vol. 56, Pt. 1. P. 32–39 (in Ukrainian).
2. Lomnytska Ya. F., Zakharets L. I., Kondratyuk G. D. Interaction of niobium and phosphorus with vanadium or chromium // Neorg. Mat. 1988. Vol. 24, No. 4. P. 610–614 (in Russian).

3. Lomnytska Ya., Babizhetskyy V., Oliynyk A., Toma O., Dzevenko M., Mar A. Interaction of tantalum, chromium and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry // J. Solid State Chem. 2016. No. 235. P. 50–57 (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.010>).
4. Lomnytska Ya., Dzevenko M., Babizhetskyy V., Toma O., Smolyak O., Gordon E.E., Whangbo M.-H., Köhler J. Interaction of tantalum, titanium and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry // J. Alloys Comp. 2018. No. 732. P. 777–783 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.247>).
5. Aksel'rud L. G., Grin Yu. N., Pecharsky V. K., Zavalij P. Yu. CSD 97-Universal Program Package for Single Crystal and Powder Data Treatment. Version № 7. 1997.
6. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf 2000 (Version 2.80 – Jul 2004 – LLB IRC).
7. Masciocchi N. The Contribution of Powder Diffraction Methods to Structural Crystallography: Rietveld and Ab-initio Techniques // Rigaku J. 1997. Vol. 14. No. 2. P. 9–16 (DOI:10.1039/a704671e).
8. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases / P.Villars // Metals Park. OH44073. 1997. Vol. 1,2. 2888 p.
9. Hulliger F. New representatives of the NbAs₂ and ZrAs₂ structures // Nature. 1964. Vol. 204, No. 4960. P. 775 (DOI:10.1038/204775a0).
10. Jeitschko W., Donohue P. C., Johnson V. High-pressure phases with ordered defect PbFCl type structures in the systems V–P and Nb–P // Acta Cryst. B. 1976. Vol. 32. P. 1499–1505.
11. Goelin M., Carlsson B., Rundqvist S. Refinement and crystal structure of VP₂ // Acta Chem. Scand. A. 1975. Vol. 29. P. 706–708.
12. Jeitschko W., Floerke U., Scholz U. D. Ambient pressure synthesis, properties, and structure refinements of VP₄ and CoP₂ // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 52. P. 320–326.
13. Fjellvag H., Kjekshus A. Structural properties of VP_{1-x}As_x; x=0-1 // Monatsh. Chem. 1986. Bd. 117. S. 773–781.

SUMMARY

Yaroslava LOMNYTSKA, Mariya DZEVENKO, Anastasiya KUSHNIR

THE INTERACTION OF TANTAL AND VANADIUM WITH HIGH CONTENT OF PHOSPHORUS

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
email: yalomnytska@gmail.com

Interaction of the components in Ta–V–P system was investigated by X-ray methods and isothermal section of phase diagrams were constructed at 1070 K in the region up to 67 at. % P. The part of the system (50–67 at. % P) was additionally investigated at 870 K. Samples for the investigations were prepared from mixtures of tantalum, vanadium and phosphorus powders, each of purity greater than 99.9%. The mixtures were pressed into pellets and sintered at 1070 K. The samples were annealed at 1070 K during 800 hours.

The new ternary phosphide was found in the region of high phosphorus content. The composition of compound can be described by the formula Ta_{0.95(3)}V_{0.05(3)}P₂. The crystal structure has been determined from X-ray powder data: structure type OsGe₂, space group *C2/m*, lattice parameters *a*=8.8602(4), *b*=3.2666(2), *c*=7.4867(4) Å, *β*=119.309(2)°; residual factors *R*₁=0.038, *R*_p=0.140. The atoms of tantalum and vanadium form mixture in the structure of this compound, however, the content of V is rather small similar to the isotypical compounds Ta_{0.92(2)}Cr_{0.08(2)}P₂ and Ta_{0.93(3)}Ti_{0.07(3)}P₂. It looks like that such small addition of vanadium stabilizes the quasi binary phase TaP₂. The ternary compounds with this structure type form in Ta–*M*–P (*M* – transition 3*d* metals and Zr and Mo) ternary systems as well.

The additional investigation of existence of biphosphides TaP₂ and VP₂, both with OsGe₂-type, was performed. These binary phosphides were found in samples which have been annealed at 870 K, and not found in the samples annealed at 1070 K. The phase analyses of samples annealed at 1070 K show the presence of

monophosphides TaP and VP and P. Therefore, it can be argued that the biphosphides TaP_2 and VP_2 exist up to ~ 900 K. The exact value of the temperature of TaP_2 VP_2 compounds decomposition was not determined.

The character of component interaction in the ternary Ta–V–P system is rather similar to the other related ternary system Ti– M –P (M – 3d-metal). The common feature of all these systems is the existence of ternary compound with composition TiMP and the ternary phosphides $\text{Ta}_{1-x}\text{M}'_x\text{P}_2$ with high phosphorus content.

Keywords: ternary phosphides, crystal structure, phase equilibria, X-ray methods of analysis.

Стаття надійшла 19.03.2019.
Після доопрацювання : 22.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 519.237.8:543.395:663

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.064>

*Галина МІДЯНА¹, Тетяна ПОКИНЬБРОДА¹, Олена КАРПЕНКО¹,
Ігор СЕМЕНЮК¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА²*

**ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС
ЕКСТРАКЦІЇ ГЛІКОЛІПІДІВ БАКТЕРІЙ РОДУ
*PSEUDOMONAS***

*¹Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com*

*²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна*

*Вивчено вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на процес екстракції гліколіпідів супернатанту культуральної рідини бактерій *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 і *Pseudomonas fluorescens* 8573. Дані екстракції гліколіпідів адекватно узгоджуються з властивостями органічних розчинників за допомогою багатопараметрових рівнянь лінійності вільних енергій. З'ясовано, що на процес екстракції в обох видах бактерій впливає основність розчинників.*

Ключові слова: багатопараметрові рівняння ЛВЕ, розчинники, екстракція, гліколіпіди.

Вступ

Виділення гліколіпідів із супернатанту культуральної рідини бактерій за допомогою екстракції органічними розчинниками має велике значення, причому практичну цінність становить біомаса та супернатант культуральної рідини (СКР) цього штаму. Проте виникає питання підбору органічного розчинника з оптимальними екстрагуючими властивостями. Відомо, що немає однозначної залежності між екстрагуючою здатністю рідин та їхніми фізико-хімічними властивостями. З'ясовано, що, враховуючи принцип лінійності вільних енергій (ЛВЕ), дані з розчинності таких речовин, як фулерен [1], нітронафталін [2] та інших, можуть бути кількісно пов'язані з властивостями розчинників за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь [3]. Таке узагальнення дає змогу провести підбір оптимального екстрагента. Ці підходи вивчені тільки для індивідуальних сполук, а також застосовували для вугільних смол [4], але рідко використовували для аналізу результатів екстракції біоПАР [5, 6], адже в останніх випадках ми маємо справу з високомолекулярними речовинами природного походження.

Методика експерименту

Об'єкт досліджень – поверхнево-активні речовини – продукти синтезу бактеріальних штамів *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 і *Pseudomonas fluorescens* 8573. Культивування бактерій проводили на поживному середовищі такого складу (г/л): NaNO_3 – 3,0; дріжджовий екстракт – 1,0; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ – 2,0; KH_2PO_4 – 2,0; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; цитрат натрію – 3,0 (рН 6,8–7,0), джерело вуглецю – гліцерин (3%) у колбах Ерленмейєра (750 мл) з робочим об'ємом 150 мл на ротаційній качалці (220 об/хв) за 28–30°C впродовж п'яти діб. Кількість посівного матеріалу – 5%. Отриману культуральну рідину центрифугували при 6000 об/хв, 20 хв, а супернатант культуральної рідини (СКР) використовували для екстракції ліпідів. Поверхнево-активні речовини виділяли шляхом одноразової екстракції подвійними кількостями розчинників: гексан, октан, бензол, толуол, хлороформ, тетрахлорметан, ізобутанол, бутанол, пентанол, амілацетат, етилацетат, бутилацетат, діетиловий ефір з подальшим відділенням органічної фази та відгонкою розчинника під вакуумом (3 мм. рт. ст.) до постійної маси кінцевого продукту. Кількість гліколіпідів визначали гравіметрично. Для розрахунків використовували значення маси біоПАР(P) в грамах, які переходять із водної фази в 1 моль екстрагента. Усі розчинники регенерували перегонкою. Якісний аналіз ліпідів виконували методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Alufolien Kieselgel 60 (Merck, Німеччина), рухома фаза хлороформ–метанол–вода (65:25:4). Візуалізацію хроматограм проводили 5% спиртовим розчином фосфорно-молібденової кислоти (загальні ліпіди), орциновим реагентом (рамноліпіди) та нінгідрином [7]. Повторність експериментів триразова. Експериментальні дані опрацьовували з використанням загальноприйнятих методів обробки даних у хімічній технології [8].

Результати експерименту та їхнє обговорення

Ми досліджували процеси екстракції з супернатанту культуральної рідини бактеріальних штамів *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 і *Pseudomonas fluorescens* 8573 поверхнево-активних гліколіпідів (ГЛ). Найкращий спосіб виділення гліколіпідів із СКР – переведення їх у фазу органічного розчинника з наступним видаленням його. Проте, враховуючи складну структуру самих гліколіпідів, безпосередній підбір оптимального екстрагента ускладнений. Тому визначено вихід екстракту, отриманого при виділенні цільового продукту зі СКР екстрагентами різної природи. Згідно з принципом лінійності вільних енергій, при переході речовини з однієї фази в іншу, зміна рівноваги пропорційна логарифму коефіцієнту розподілу, а не концентрації самої речовини. Обчислення варто було б проводити у вигляді величин коефіцієнтів розподілу в молях, оскільки ми досліджували біологічні комплекси, то враховували масу гліколіпідів, які переходять із водної фази в 1 моль екстрагента. Відповідні дані обчислення наведено в табл.

Як відомо, процес екстракції є результатом різних видів сольватаційних взаємодій, спільний ефект яких може бути узагальнений багатопараметровими рівняннями на підставі принципу лінійності вільних енергій. Для знаходження залежності кількості екстрагованої речовини із водної фази від основних параметрів розчинника використано відоме рівняння (1), застосоване в працях [3, 9, 10]

$$P = a_0 + a_1 (n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_2 (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M. \quad (1)$$

Таблиця

Експериментальні значення кількості ліпідів, екстрагованих із супернатанту культуральної рідини штамів *Pseudomonas*, та розраховані методом багатопараметрових рівнянь (5, 9)

Table

Experimental values of the amount of lipids extracted from the supernatant of the culture liquid of *Pseudomonas* strains and calculated values with the method of multiparameter equations (5, 9)

Розчинник	<i>Pseudomonas aureofaciens</i> NB-1			<i>Pseudomonas fluorescens</i> 8573		
	$P_{\text{експ.}}$, г/моль	$P_{\text{розн. за рівнянням (5)}}$, г/моль	ΔP , г/моль	$P_{\text{експ.}}$, г/моль	$P_{\text{розн. за рівнянням (9)}}$, г/моль	ΔP , г/моль
Пентанол-2**	0,0932	0,0791	-0,0141	0,0613	0,1333	0,0720
Діетиловий ефір	0,0265	0,0324	0,0059	0,0291	0,0434	0,0143
Октан	0,0239	0,0347	0,0108	0,0166	-0,0001	-0,0167
Бутилацетат	0,0552	0,0494	-0,0058	0,0667	0,0508	-0,0159
Бензол	0,0113	0,0156	0,0043	0,0098	0,0369	0,0271
Толуол	0,0151	0,0246	0,0095	0,0103	0,0292	0,0189
Бутанол	0,0788	0,0815	0,0027	0,1564	0,1772	0,0208
Тетрахлорметан	0,0136	0,0061	-0,0075	0,0097	-0,0015	-0,0112
Гексан	0,0153	0,0103	-0,0050	0,0171	0,0029	-0,0142
Амілацетат	0,0697	0,0640	-0,0057	0,0742	0,0574	-0,0168
ізо-Бутанол	0,0693	0,0795	0,0102	0,1845	0,1549	-0,0296
Етилацетат*	0,2319	0,0362	-0,1957	0,0272	0,0346	0,0074
Хлороформ	0,0114	0,0061	-0,0053	0,0008	0,0167	0,0159

*Розчинник, виключений із розрахунків під час розгляду екстракції із супернатанту культуральної рідини *Pseudomonas aureofaciens* NB-1.

**Розчинник, виключений із розрахунків під час розгляду екстракції із супернатанту культуральної рідини *Pseudomonas fluorescens* 8573.

У рівнянні (1) n і ϵ – показник заломлення та діелектрична постійна розчинників, які визначають їхню поляризованість і полярність, відповідальних за неспецифічну сольватацію. Параметри B і E_T основність за Пальмом [11] і електрофільність за Райхардтом [12], відповідно, які визначають здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії, тобто специфічну сольватацію. Величина δ – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний енергії когезії середовища, а V_M – мольний об'єм розчинників. Величини δ і V_M відображають вплив структурних чинників. Характеристики розчинників брали з [13, 14], а методика розрахунків – відповідно, рекомендації Групи з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [15].

Узагальнюючи дані з екстракції гліколіпідів із водної суспензії бактерій *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 13-а органічними розчинниками, одержали шести-параметрове рівняння з досить низьким коефіцієнтом множинної кореляції $R = 0,8735$ і тільки після виключення даних для етилацетату (згідно з Рекомендацій ІЮПАК проведено почергове виключення даних, які найбільше відхиляються і в кожному окремому випадку визначаємо множинний коефіцієнт кореляції) отримуюмо адекватне рівняння з $R = 0,9725$

$$P = -0,1717 + (0,0842 \pm 0,2128)f(n^2) + (0,0707 \pm 0,1680)f(\epsilon) + (0,0001 \pm 0,0000)B + (0,0013 \pm 0,0050)E_T + (0,0001 \pm 0,0002)\delta^2 + (0,0006 \pm 0,0001)V_M \quad (2)$$

$$N = 12; R = 0,9725; S = \pm 0,00071.$$

Варто звернути увагу на позитивний знак електрофільності, що свідчить про можливу електрофільну сольватацію карбонільного кисню гліколіпідів. Також результати аналізів засвідчують, що екстракція спиртами характеризується більшими значеннями R порівняно з іншими розчинниками. Величини парних коефіцієнтів кореляції окремих членів досить високі, тому можливо оцінити вклад окремих членів рівняння. Проте у деяких членів рівняння стандартні відхилення більші від абсолютних значень, очевидно в зв'язку зі складністю біологічної системи. Тому для оцінки значущості окремих членів рівняння ми використовували згадану методику ЮПАК. Отож, визначили незначимість параметра E_t , величина R отриманого рівняння (3) становить 0,9723

$$P = -0,1427 + (0,0410 \pm 0,1384)f(n^2) + (0,1125 \pm 0,0612)f(\epsilon) + (0,0001 \pm 0,0000)V_B + (0,0001 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0007 \pm 0,0001)V_M \quad (3)$$

$N = 12; R = 0,9723; S = \pm 0,0072.$

Досить низька значущість і поляризованості, після виключення цього члена отримуємо чотирипараметрове рівняння (4):

$$P = -0,1300 + (0,1059 \pm 0,0572)f(\epsilon) + (0,0001 \pm 0,0000)V_B + (0,0002 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0007 \pm 0,0001)V_M \quad (4)$$

$N = 12; R = 0,9721; S = \pm 0,0072.$

Незначно зменшується множинний коефіцієнт кореляції у разі виключення поляриності і у цьому випадку отримуємо трипараметрове рівняння

$$P = -0,1182 + (0,0001 \pm 0,0000)V_B + (0,0002 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0006 \pm 0,0001)V_M \quad (5)$$

$N = 12; R = 0,9632; S = \pm 0,0082.$

На підставі проведеного аналізу можна зробити висновок про те, що на екстракцію гліколіпідів позитивно впливає основність, енергія когезії середовища і мольний об'єм.

Аналогічні дослідження проведені для екстракції гліколіпідів органічними розчинниками з водної суспензії бактерій *Pseudomonas fluorescens* 8573. Узагальнення впливу розчинників на процес екстракції за допомогою шестипараметрового рівняння дало негативний результат, тобто множинний коефіцієнт кореляції менше 0,95, а саме $R = 0,9178$. Після виключення з розрахунків пентанолу – 2 отримуємо шестипараметрове рівняння з R , яке дорівнює 0,9763

$$P = -0,2214 - (0,4035 \pm 0,2750)f(n^2) - (0,4001 \pm 0,1937)f(\epsilon) + (0,0002 \pm 0,0001)V_B + (0,0084 \pm 0,0055)E_t + (0,0003 \pm 0,0002)\delta^2 + (0,0006 \pm 0,0002)V_M \quad (6)$$

$N = 12; R = 0,9763; S = \pm 0,0131.$

Для оцінки значущості окремих членів рівняння, як і в попередньому випадку, використовували методику, запропоновану ЮПАК [15], яка полягає в почерговому виключенні окремих членів з кожноразовим визначенням множинного коефіцієнта кореляції для рівнянь з меншою кількістю членів. Якщо зниження R незначне, то вплив виключеного члена вважається також незначним. Так ми визначили незначущість густини енергії когезії, й отримуємо п'ятипараметрове рівняння

$$P = -0,3399 - (0,2254 \pm 0,2438)f(n^2) - (0,5493 \pm 0,1556)f(\epsilon) + (0,0002 \pm 0,0001)V_B + (0,0145 \pm 0,0018)E_t + (0,0004 \pm 0,0002)V_M \quad (7)$$

$N = 12$; $R = 0,9733$; $S = \pm 0,0140$.

Також малозначимим виявився і член рівняння, який відповідає поляризованості розчинників, виключивши його з розрахунків, множинний коефіцієнт кореляції зменшується незначно, а відповідне рівняння набуває вигляду

$$P = -0,4062 - (0,4998 \pm 0,1517)f(\epsilon) + (0,0003 \pm 0,0001)B + (0,0140 \pm 0,0018)E_t + (0,0006 \pm 0,0002)V_m \quad (8)$$

$N = 12$; $R = 0,9712$; $S = \pm 0,0145$.

Зауважимо, що виключення з розрахунків параметра мольного об'єму приводить до рівняння з множинним коефіцієнтом не суттєво нижчим від рекомендованого значення $R \geq 0,95$

$$P = -0,3084 - (0,5828 \pm 0,1974)f(\epsilon) + (0,0003 \pm 0,0001)B + (0,0135 \pm 0,0024)E_t \quad (9)$$

$N = 12$; $R = 0,9489$; $S = \pm 0,0192$.

У табл. подано відповідні розраховані й експериментальні значення P , а також їхні відхилення.

Як видно з обчислень, у цьому випадку на екстракцію гліколіпідів із водної суспензії бактерій *Pseudomonas fluorescens* 8573 впливають основність, електрофільність і полярність розчинників.

Варто зазначити, що і в першому, і в другому випадках позитивно на екстракцію гліколіпідів впливає основність розчинників.

Висновки

Отож, з'ясовано, що дані з екстракції гліколіпідів із супернатанту культуральної рідини бактерій *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 і *Pseudomonas fluorescens* 8573 адекватно узгоджуються з властивостями органічних розчинників за допомогою багатопараметрових рівнянь лінійності вільних енергій. За допомогою обчислень виявили, що основною характеристикою розчинників, яка впливає на процес екстракції гліколіпідів з СКР обох штамів, є основність. Добрими екстрагентами є спирти й естери, що можна пояснити сольватацією складноєфірної групи (у випадку естерів) та утворенням водневих зв'язків у випадку спиртів. Можливо, такий вплив пояснюється і паралельним розташуванням алкільних ланцюгів спирту і β -оксидеканової кислоти молекул гліколіпідів. Отримані дані логічно вписуються в ланцюг проведених нами досліджень [5, 6, 16]. Результати проведених досліджень важливі для правильного вибору оптимальних екстрагентів для одержання нових біотехнологічних продуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Makitra R. G., Prystansky R. Ye., Flyunt R. I. The effect of solvent properties on the solubility of fullerene C60 // J. Org. Chem. 2003. 73, Vol. 8. P. 1299 – 1304 (in Russian) (DOI:10.1023/B:RUGC.0000007645.77987.b4).
2. Hoover R. R., Acree W. E., Abraham B. H. Correlation of the solubility behavior of crystalline 1-Nitronaphtalene in organic solvents with the Abraham solution parameter model // J. Solut. Chem. 2005. 34, N 10. P. 1121–1132. (<https://doi.org/10.1007/s10953-005-7691-2>).
3. Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov G. E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. VSP. Utrecht. Boston. 2004. 320 p. (ISBN-13: 978-9067644068).

4. *Bryck D.V., Makitra R.G., Palchikova E.Ya.* Application of the regression analysis method to generalize data on solubility of pitch // *Solid Fuel Chemistry*. 2006. № 6. P. 26–36 (in Russian).
5. *Karpenko O.V., Pokynbroda T.Ya., Makitra R.G.* Optimal methods for the isolation of biogenic surface-active rhamnolipids. // *J. Gen. Chem.* 2009. 79, №12. P. 2011 – 2014 (in Russian) (DOI: 10.1134/S1070363209120135).
6. *Karpenko I.V., Midyana G.G., Karpenko O.V., Makitra R.G., Palchikova E.Ya.* Isolation by extraction of biogenic surface-active rhamnolipids. // *J. Gen. Chem.* 2014. 84. № 7. P. 1172 – 1175 (in Russian) (<https://doi.org/10.20535/ibb.2019.3.2.165838>).
7. *Ando S., Saito M.* Chromatography lipid, biomedical research and chemical diagnostic // Amsterdam: Elsevier. 1987. P. 266 – 310 (ISBN: 9780080858401).
8. *Adler Y.P. et al.* Experiment planning in the search for optimal conditions // SU: Nauka. 1976. 380 p. (in Russian).
9. *Makitra R. G., Pirig Ya .N.* Quantitative study of the influence of medium properties on the kinetics of the oxidation of olefins with oxygen // *J. Org. Chem.* 1996. 32, N 10. P. 1468 – 1472 (in Russian) (Accession Number: WOS:A1996WL72900003).
10. *Makitra R.G., Pirig Y.N., Yatchishin I.I.* Effect of solvents on the kinetics of tetralin and cumene oxidation // *J. Org. Chem.* 1999. 35, Vol. 7. P. 1073 – 1079 (in Russian) (Accession Number: WOS: 000083411200011).
11. *Koppel I. A., Palm V. A.* *Advances in Linear Free Energy Relationships*. London; New York: Plenum Press. 1972. P. 203. (ISBN 978-1-4615-8660-9).
12. *Reichardt C.* *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim: Wiley- VCH. 2003. P. 199 (ISBN:9783527324736).
13. *Abboud J. L. M., Notario R.* Critical compilation of scales of solvent parameters. I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents // *Pure Appl. Chem.* 1999. 71, N 4. P. 645. (DOI: 10.1351/pac199971040645).
14. *Makitra R.G., Pyrih Ya.N., Kyveluk R.B.* The most important characteristics of solvents used in the LFE equations. // *Dep. VINITI. Lviv*. 1986; №628. V86: p. 33 (in Ukrainian).
15. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis // *Quant. Struc. Acta Relat.* 1985. 4, N. 1. – P. 29.
16. *Pokynbroda T.Ya., Karpenko O.V., Makitra R.G., Palchikova O. Ya., Rogovyk N. V., Rogovyk V. I.* Selection of optimal extractants of biologically active compounds based on the principle of free energy linearity // *Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic"*. 2008. №622. P. 103–106 (in Ukrainian).

SUMMARY

*Galyna MIDYANA¹, Tetyana POKYNBRODA¹, Olena KARPENKO¹,
Ihor SEMENIUK¹, Olena PAL'CHIKOVA²*

**THE INFLUENCE OF THE REACTION MEDIUM ON THE EXTRACTION PROCESS OF
GLYCOLIPIDS OF THE *PSEUDOMONAS* BACTERIA**

*¹Department of the Physical Chemistry of Fossil Fuels,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine
gmidyana@gmail.com*

*²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

Optimization of the technology of isolation of biogenic surface-active products of microbial synthesis is an actual problem of modern chemistry and biotechnology. In this work, the processes of extraction of surface-active glycolipids from the cultural liquid supernatant of bacterial strains *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 and *Pseudomonas fluorescens* 8573 were investigated.

The most problematic stage in the production of biosurfactants is their isolation from the culture liquid. Even with optimized biosynthesis, the production efficiency depends heavily on rational methods of isolation of the target products. In this connection, there is a growing need for the optimization of the processes of isolation of biosurfactants.

It is known that the main method to isolate glycolipid biosurfactants from the supernatant is to transfer them to the phase of an organic solvent. However, glycolipid biosurfactants have a complex structure; therefore, selection of the optimal solvents for their extraction is important and difficult task. It has been established, that data on the extraction of glycolipids from the cultural liquids of *Pseudomonas aureofaciens* NB-1 and *Pseudomonas fluorescens* 8573 strains adequately conform to the properties of organic solvents by means of the multiparameter linear energy equations. Using the calculations it was established that the basicity of the solvents is the main characteristic, that effects on the process extraction of glycolipids from cultural liquids of both strains. It was shown that alcohols and esters are rational extracting agents for the glycolipids, which can be explained, in the case of esters, by the solvation of the ester group and, in the case of alcohols, due to the formation of hydrogen bonds. This effect is related to the parallel position of the alkyl chains of alcohol and β -oxidodecanoic acid of the glycolipid molecule. The obtained results of carried out research have a great importance for the correct selection of the optimal extracting agents for obtaining of new perspective biotechnological products.

Keywords: multiparameter equation of LWE, solvents, extraction, glycolipids.

Стаття надійшла 03.05.2019.
Після доопрацювання 27.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 620.194

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.071>

*Мирослав ХОМА, Світлана ГАЛАЙЧАК, Василь ІВАШКІВ,
Мар'ян ЧУЧМАН, Юлія МАКСІШКО*

ВПЛИВ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ НА СТАЛЯХ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ У ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНИХ РОЗЧИНАХ

*Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України
79601, м.Львів, вул.Наукова, 5, Україна
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

З'ясовано, що корозія перліту та мартенситу сталі У8 у хлоридно-ацетатних середовищах відбувається за змішаного контролю, а сорбіту та трооститу – за анодного і є на ~50% меншою. Утворення на її поверхні сульфідів приводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних, внаслідок чого корозія визначається анодними реакціями. Структура сталі 45 менше впливає на швидкість корозії у хлоридно-ацетатному розчині, ніж для сталі У8 і кородує вона з більшою швидкістю: ферито-перліт – за анодного, сорбіт та мартенсит – катодного, а троостит – катодно-анодного контролю.

Сульфіди заліза збільшують швидкість окиснення сталі 45: найбільш істотно – FeS_2 на ферито-перліті та мартенситі. Найменший вплив спостерігається з плівками Fe_9S_8 . Формування FeS_2 на сорбіті і трооститі збільшує швидкість катодних процесів, на мартенситі їх зменшує, а на ферито-перліті практично не змінює. За наявності FeS їхня швидкість зростає на всіх структурах, крім ферито-перліту, де катодні реакції відбуваються повільніше в ~1,2 рази. Присутність на сталі Fe_9S_8 , незалежно від структури сталі, збільшує швидкість катодних процесів. За наявності на поверхні сталі 45 Fe_9S_8 корозія відбувається за анодного, а FeS і FeS_2 (за винятком трооститу, де корозія визначається анодними реакціями) – катодного контролю. Отже, вплив сульфідів заліза на швидкість корозії залежить від структури сталі: на сталі У8 вони її зменшують, а сталі 45 головно збільшують.

Ключові слова: сталь У8, сталь 45, структура, корозія.

Проблема роботоздатності обладнання, яке використовують у газонафтовидобувній промисловості, актуальна у понад ста країн [1–5]. Велика частка нафти та газу, які видобуваються, містить сірководень різної концентрації, його вміст в українських родовищах $\sim 6 \cdot 10^{-6} \%$ [1, 6]. Відомо, що сірководень збільшує швидкість корозії сталей і сприяє наводнюванню [7–11]. Однак за корозії сталей у сульфідвмісних середовищах можливе утворення сульфідів заліза, склад яких залежить від концентрації сірководню, температури, тиску тощо [2, 12, 13]. Вони можуть впливати на швидкість корозії та абсорбцію водню металами. Вплив сульфідів на ці процеси буде залежати від їхньої щільності й адгезії до поверхні

сталі у разі утворення. Для виробництва обладнання і трубопроводів використовують низьколеговані ферито-перлітні сталі. Для поліпшення їхньої механічних характеристик проводять термічну обробку за різними режимами [14]. Оцінку роботоздатності сталей у сірководневих середовищах проводять здебільшого у розчині NACE [15], що є хлоридно-ацетатним розчином насиченим сірководнем. У ньому утворюються рихлі сульфідні заліза, які збільшують швидкість корозії і наводнювання сталей. Вміст сірководню в цьому розчині вищий на чотири порядки, порівняно з реальними умовами експлуатації газопроводів України. Це призводить до завищених вимог до вибору сталей для обладнання, яке працює в менш агресивних середовищах. Тому дослідження впливу сульфідів заліза на швидкість корозії і наводнювання сталей різної структури – актуальне науково-технічне завдання.

Методика експерименту

Дослідження проводили на двох сталях У8 та 45. Термічну обробку цих сталей проводили за режимами: відпалювання, гартування, високий, середній і низький відпуски. Відпалювання виконували за температури $t = 800^{\circ}\text{C}$ протягом 0,5 год з наступним охолодженням з пічкою. Внаслідок цього одержали структуру рівноважного перліту (сталь У8, рис. 1, а) та ферито-перліту (сталь 45, рис. 2, а).

Гартування: випрідка $t = 800^{\circ}\text{C}$ протягом 0,5 год з охолодженням в маслі. Високий, середній і низький відпуски сталі У8 проводили за $t = 600, 400$ та 200°C (рис. 1, б, в, г), а сталі 45 за $650, 450$ та 200°C (рис. 2, б, в, г) з наступним охолодженням на повітрі. Одержали структури – сорбіт, троостит, мартенсит відпуску.

Електрохімічні дослідження проводили за триелектродною схемою з використанням потенціостату IPC-Pro за температури $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ у вільноаерованому розчині $0,5\% \text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl}$. Електродні потенціали вимірювали стосовно хлорид-срібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина. Швидкість розгортки за потенціодинамічної поляризації 20 мВ/с . Характеристики електродних процесів визначали за тафелівськими нахилами вольтамперних залежностей.

Сульфідні заліза FeS_2 , FeS , Fe_9S_8 формували протягом однієї години за анодної поляризації $E = -600 \text{ мВ}$ (н. в. е.), відповідно, за концентрацій сірководню 1, 10 і 100 мг/л у розчинах з $\text{pH} = 3,2; 7,2; 11,2$. Значення водневого показника робочих розчинів контролювали рН-метром рН-673. М зі скляним електродом ЕСЛ-63-07. Для ідентифікації сульфідів заліза використовували рентгенівський фазовий аналіз зразків на дифрактометрі DRON 3,0 М, CuK_α - і CoK_α -випромінювання.

Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP із системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA Energy 350 й оптичний EPIQUANT, оснащені сучасною системою опрацювання експериментальних результатів. Шліфи із сталей травили 3% спиртовим розчином HNO_3 .

Результати досліджень та обговорення

На основі вольтамперних залежностей за тафелівськими нахилами розраховано швидкість анодних і катодних процесів, які відбуваються на сталі У8 різної структури (рис. 3, табл. 1).

З'ясовано, що швидкість анодних процесів найнижча на трооститі та сорбіті ($0,040 \dots 0,044 \text{ мА/см}^2$), і удвічі вища на перліті. Ефективність катодних процесів

найнижча на перліті ($0,084 \text{ мА/см}^2$), а на сорбіті та трооститі вища на ~ 30 і 20 % відповідно. Окисно-відновні процеси на мартенситі характеризуються найвищими й однаковими швидкостями катодних і анодних процесів ($\sim 0,12 \text{ мА/см}^2$). Корозія сталі зі структурами трооститу та сорбіту відбувається за анодного контролю, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного (табл. 1).

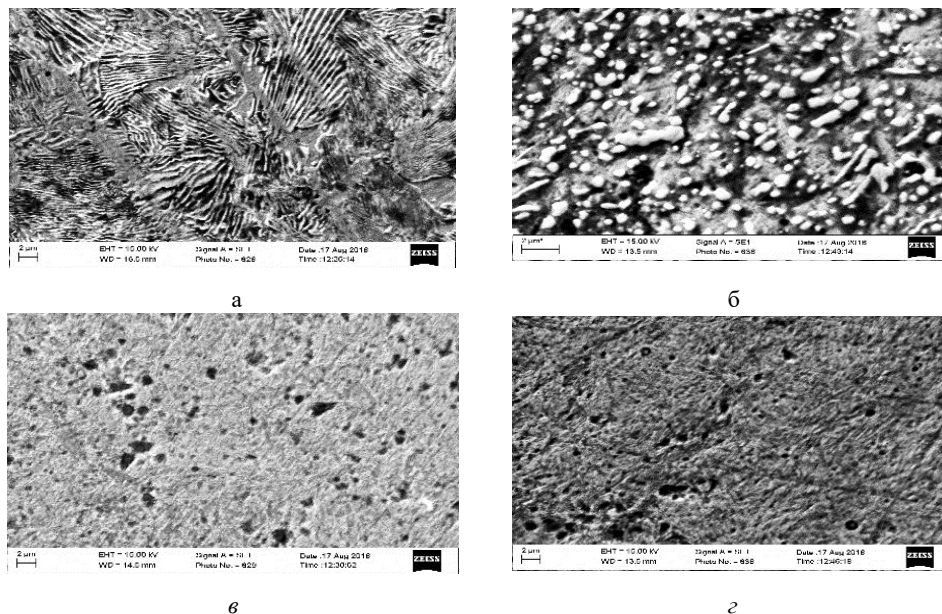


Рис. 1. Мікροструктура сталі У8 після термообробки за різних режимів:
а) перліт; б) сорбіт; в) троостит; г) мартенсит.

Fig. 1. Microstructure of 0.8 % C steel after heat treatment in different modes.
a) perlite; b) sorbite; c) troostite; d) martensite.

Таблиця 1

Швидкість катодних (1) та анодних (2) процесів на сталі У8 різної структури (мА/см^2) із сульфідними плівками

Table. 1

The rate of cathode (1) and anode (2) processes on 0.8 % C steel of different structure (mA/cm^2) with sulfide films

Структура	Перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
Електрод	1	2	1	2	1	2	1	2
Ст.У8	0,084	0,083	0,110	0,044	0,101	0,040	0,116	0,117
Ст.У8-FeS ₂	0,101	0,021	0,088	0,019	0,133	0,015	0,120	0,088
Ст.У8-FeS	0,097	0,011	0,120	0,024	0,128	0,065	0,159	0,121
Ст.У8-Fe ₉ S ₈	0,096	0,037	0,172	0,013	0,165	0,024	0,178	0,054

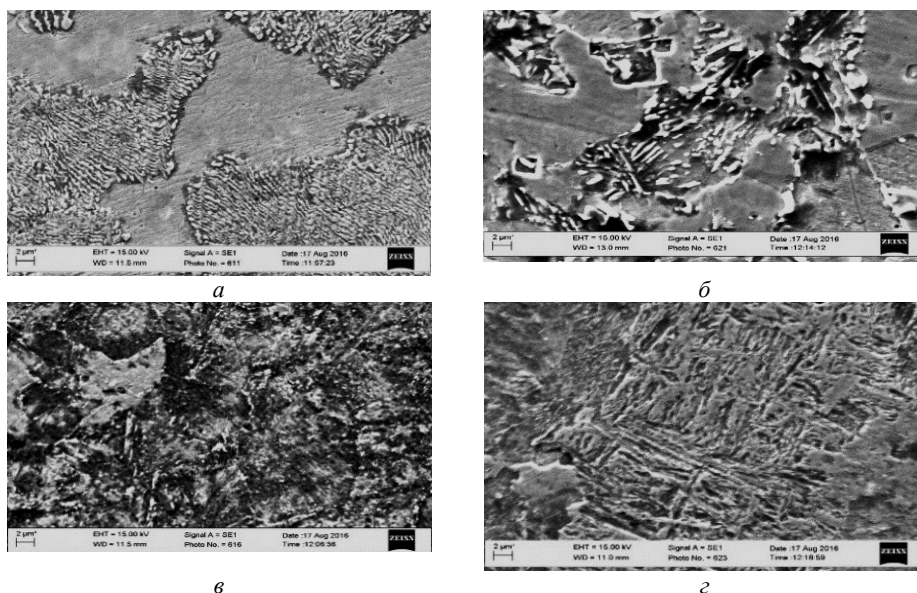


Рис. 2. Мікроструктура сталі 45 після термообробки за різних режимів:
а) ферито – перліт; б) сорбіт; в) троостит; г) мартенсит.

Fig. 2. Microstructure of 0.45 % C steel after heat treatment in different modes:
a) ferrite-perlite; b) sorbite; c) troostite; d) martensite.

Формування сульфідів заліза призводить до зниження швидкості анодних реакцій на сталях різної структури, за винятком троїліту (FeS) на трооститі і мартенситі (рис. 3, табл. 1). За присутності на перліті піриту (FeS_2), троїліту та канзиту (Fe_9S_8) швидкість анодних процесів знижується в $\sim 3,9$; $7,5$ та $2,2$ рази, на сорбіті - у $\sim 2,3$; $1,8$ та $3,4$ рази. FeS_2 і Fe_9S_8 гальмують анодну реакцію на трооститі у $\sim 2,6$ і $1,7$ рази, а на мартенситі – у $\sim 1,3$ і $2,2$ рази. Плівка FeS на трооститі пришвидшує її у $\sim 1,6$ рази, а на мартенситі практично не змінює.

За наявності сульфідів заліза корозія сталі У8 відбувається за анодного контролю.

Швидкість катодних процесів на перліті з плівками FeS_2 , FeS та Fe_9S_8 зростає на ~ 20 ; 15 і 14% , на трооститі – на ~ 31 ; 26 і 63% (табл. 2), відповідно. FeS_2 на сорбіті сповільнює їх на $\sim 25\%$, а Fe_9S_8 пришвидшує на $\sim 50\%$. FeS та Fe_9S_8 на сталі з мартенситною структурою активізують катодні реакції на $35\ldots 53\%$. FeS на сорбіті та FeS_2 на мартенситі практично не впливають на них (рис. 3, табл. 1).

Отже, наявність на поверхні сталі У8 сульфідів заліза призводить до зменшення швидкості корозії, вона визначається анодними процесами, які уповільнюються, тоді як катодні здебільшого пришвидшуються, внаслідок чого швидкість корозії визначається реакцією окиснення.

Аналогічні електрохімічні дослідження проводили на сталі 45 (рис. 4). За відсутності сульфідів заліза на поверхні сталі 45 швидкість катодних процесів

найнижча на сорбіті і трооститі ($\sim 0,2$ мА/см²), а на перліті та мартенситі вища, відповідно, на ~ 35 і $\sim 10\%$. Швидкість анодних процесів, збільшується в ряді структур: троостит, ферито-перліт, сорбіт і мартенсит (табл. 2). Ефективність катодних процесів найвища на ферито-перліті, і найнижча на сорбіті та трооститі. Корозія ферито-перліту відбувається за анодного контролю, сорбіту та мартенситу – за катодного, а трооститу – змішаного катодно-анодного.

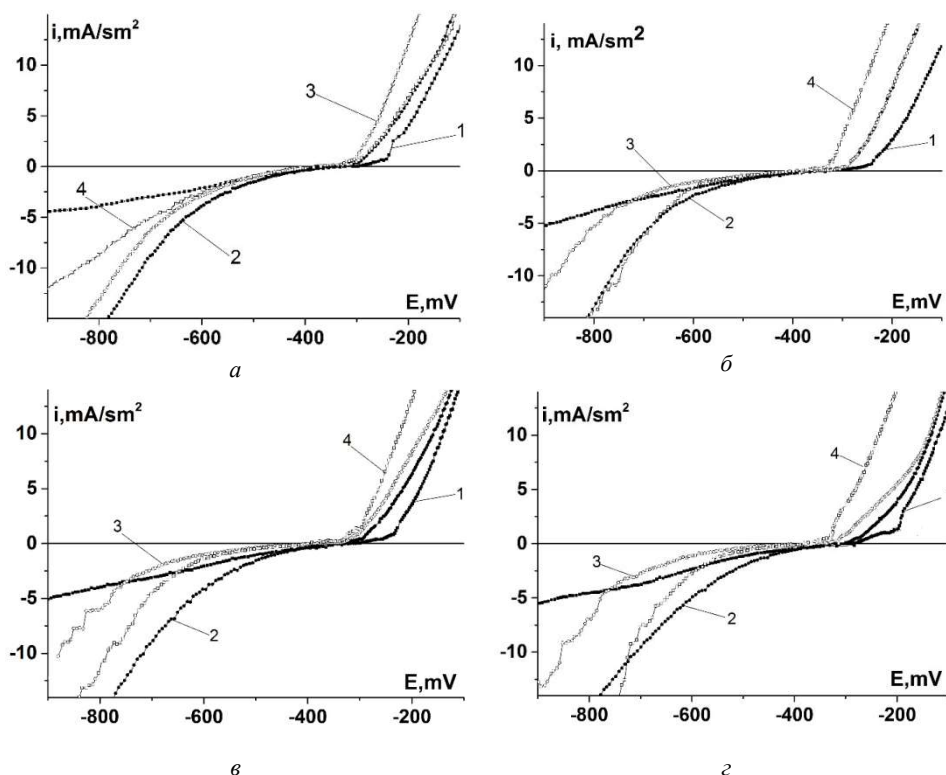


Рис. 3. Поляризаційні криві у хлоридно-ацетатному розчині сталі У8:

а) перлітної; б) сорбітної; в) трооститної; г) мартенситної структур:

1 – Ст. У8; 2 – Ст. У8-FeS₂; 3 – Ст. У8 – FeS; 4 – Ст.У8-Fe₉S₈.

Fig. 3. Polarization curves in the chloride-acetate solution of 0.8% C steel with structures:

a) perlite; b) sorbite; c) troostite; d) martensite:

1 – 0,8%C steel; 2 – 0.8%C steel-FeS₂; 3 – 0.8%C steel – FeS; 4 – 0.8%C steel – Fe₉S₈.

Швидкість окиснення сталі 45 за формування на ній сульфідів заліза різного складу зростає: найбільше – за наявності FeS₂ на ферито-перліті – в $\sim 4,3$ та мартенситі – в $\sim 3,6$ раза. Вплив Fe₉S₈ істотно менший – на ферито-перліті спостерігається приріст на $\sim 14\%$, на мартенситі – не впливає і зменшує на сорбіті та трооститі на $\sim 32\%$ та $\sim 21\%$, відповідно.

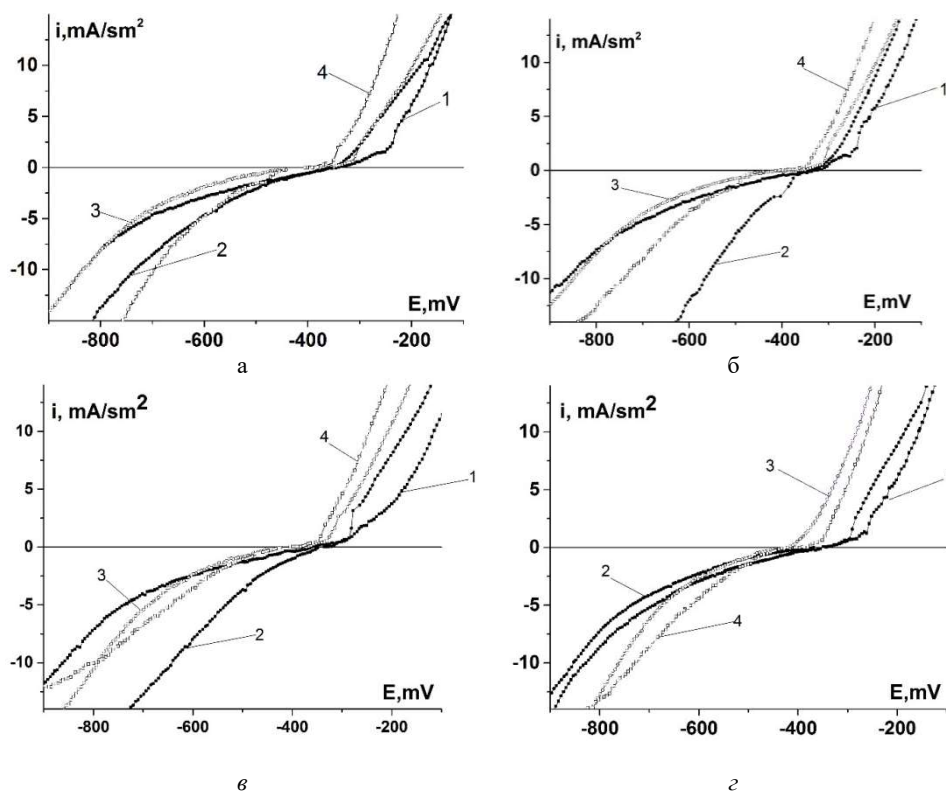


Рис. 4. Поляризаційні криві у хлоридно-ацетатному розчині сталі 45:
а) ферито-перлітної; б) сорбітної; в) трооститної; г) мартенситної структури:
1 – Ст. У8; 2 – Ст. У8-FeS₂; 3 – Ст. У8 - FeS; 4 – Ст.У8-Fe₉S₈.

Fig. 4. Polarization curves in the chloride-acetate solution of 0.45% C steel with structures:
a) ferrite-perlite; b) sorbite; c) troostite; d) martensite:
1 – 0,45%C steel; 2 – 0.45%C steel-FeS₂; 3 – 0.45%C steel - FeS; 4 – 0.45%C steel -Fe₉S₈.

FeS₂ на сорбіті і трооститі збільшує швидкість катодних процесів на ~13,2 та ~88,3%, відповідно, на мартенситі зменшує на ~45,1%, а на ферито-перліті практично їх не змінює. За наявності FeS їхня швидкість зростає в 1,4...2,0 раза на всіх структурах, крім ферито-перліту, де катодні реакції відбуваються повільніше в ~1,2 раза. Присутність на сталі Fe₉S₈, незалежно від структури сталі, збільшує швидкість катодних процесів, причому найбільше зростання спостерігається на перліті і сорбіті – в ~2,3...2,4 раза.

За наявності на поверхні сталі 45 FeS корозія відбувається за катодного контролю, а Fe₉S₈ – анодного. За присутності FeS₂ вона контролюється катодними процесами, а на трооститі анодними.

Отже, вплив сульфідів заліза на швидкість анодних процесів на сталі 45 такий: плівки піриту і канзиту знижують їхні швидкості більше, ніж удвічі, незалежно від

структури сталі. На мартенситній сталі канзит уповільнює анодні процеси помітніше, ніж пірит. Плівки троїліту гальмують анодні реакції на поверхні перліту та сорбіту, а на структурах трооститу і мартенситу цей ефект не зафіксували.

Таблиця 2

Швидкість катодних (1) та анодних (2) процесів на сталі 45 різної структури із сульфідними плівками (мА/см²)

Table 2

The rate of cathode (1) and anode (2) processes on 0.45 %C steel of different structure (mA/cm²) with sulfide films

Структура	Ферито-перліт		Сорбіт		Троостит		Мартенсит	
Електрод	1	2	1	2	1	2	1	2
Ст.45	0,336	0,218	0,205	0,262	0,206	0,193	0,224	0,382
Ст.45-FeS ₂	0,330	0,928	0,232	0,366	0,388	0,374	0,123	1,390
Ст.45-FeS	0,293	0,394	0,292	0,492	0,415	0,465	0,357	0,439
Ст.45-Fe ₉ S ₈	0,778	0,247	0,700	0,177	0,357	0,154	0,540	0,383

Тому у сірководневих середовищах швидкість катодних та анодних процесів залежить від хімічного складу і структури сталі, природи нерозчинних сульфідів на ній.

Висновки

1. Сталь У8 зі структурами трооститу та сорбіту кородує за анодного, а перліту та мартенситу – за змішаного катодно-анодного контролю. Корозія сталі 45 структури трооститу відбувається за змішаного катодно-анодного контролю, ферито-перліту – за анодного, а мартенситу та сорбіту – за катодного контролю. Формування на їхній поверхні сульфідів заліза призводить до зміни природи лімітуючої стадії корозії: за формування сульфідів на сталі У8 корозія визначається анодними реакціями. За наявності на поверхні сталі 45 троїліту корозія відбувається за катодного контролю, а канзиту – анодного. За присутності піриту її контролюють катодні процеси, а на трооститі анодні.

2. Вплив сульфідів на швидкість окисно-відновних процесів залежить від структури сталей. Утворення на поверхні сталі У8 сульфідів приводить до зменшення швидкостей анодних процесів і збільшення катодних. Їхнє формування на сталі 45 призводить до зростання швидкості електродних процесів за винятком піриту на ферито-перліті і мартенситі, троїліту на ферито-перліті, де спостерігається зменшення ефективності катодних процесів і канзиту на сорбіті та трооститі, який зменшує ефективність анодних процесів. Отже, сульфіді заліза залежно від їхнього хімічного складу та структури сталі, на якій вони формуються, можуть зменшувати швидкість корозії і впливати на кінетику катодної реакції утворення адсорбованих атомів водню, яка є передумовою їхньої абсорбції сталями.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Papavinasam S.* Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. Texas: Gulf Professional Publishing, 2013. 1020 p.
2. *Monnot M., Nogueira R. and Roche V.* Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement // *Appl. Surf. Sci.* 2017. № 394. P. 132–141 (DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.072).
3. *Khoma M. S.* Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // *Mater. Sci.* 2010. V. 46. No. 2. P. 190 – 200 (<https://doi.org/10.1007/s11003-010-9277-1>).
4. *Genchev G. and Erbe. A.* Sour gas corrosion – corrosion of steels and other metallic materials in aqueous environments containing H₂S // *Reference module in chemistry, molecular sci. and chem. eng.*, 2017. P. 221 – 231 (DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11546-X).
5. *Khoma M., Chuchman M., Antoshchak I., Ivashkiv V., Datsko B., Lychkovs'ky E.* Corrosion and hydrogenation of 09G2S steel in hydrogen-sulfide media at elevated temperatures and pressures // *Mater. Sci.* 2016. V. 51. No. 5. P. 659 – 665. (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9888-2>).
6. *Vitvitsky Ya., Ivanchenko I.* Economic problems of using the resource potential of oil extraction in Ukraine // *Economy of nature management and environmental protection.* 2012. P. 21 – 29.
7. *Karpenko V., Kripyakevich R.* Influence of hydrogen on the properties of steel. – Moscow: Metallurgizdat, 1962. 196 p. (in Russian).
8. *Vasilenko I., Melekhov R.* Corrosion Cracking of Steels. – Kiev: Naukova Dumka, 1977. 264 p. (in Russian).
9. *Hedges B., Sprague K.* A review of monitoring and inspection techniques for CO₂&H₂S corrosion in oil&gas production facilities // *NACE Corrosion*, 2006. Paper no. 06120 (DOI: 10.4314/njtd.v14i2.5).
10. *Radkevych O., Pokhmurs'kyi V.* Influence of hydrogen sulfide on the serviceability of materials of gas-field equipment // *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 2. P. 157–169 (DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013275129001>).
11. *Smith S., Joosten M.* Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oil field environments // *NACE Corrosion*, 2006. Paper no. 06115.
12. *Ming Q., Jianfeng L., and Songying C.* Experimental study on stress corrosion crack propagation rate of FV520B in carbon dioxide and hydrogen sulfide solution // *Results in Physics.* 2016. № 6. P. 365 – 372 (DOI: 10.1016/j.rinp.2016.06.012).
13. *Huang F., Cheng P. and Zhao X. Y.* Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2015. Vol. 42. № 7. P. 4561 – 4570 (DOI: 10.20964/2018.01.52).
14. *Shilina O., Shapovalova O.* Materials Science: Laboratory Manual: teaching aid. Vinnitsa: VNTU, 2010. – 70 p. (in Ukrainian).
15. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments: NACE Standard TM-0177-90. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.

SUMMARY

*Myroslav KHOMA, Svitlana HALAICHAK, Vasyl IVASHKIV,
Maryan CHUCHMAN, Yuliya MAKISHKO*

**INFLUENCE OF IRON SULFIDES ON RATE OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES ON
STEELS DIFFERENT STRUCTURES IN CHLORIDE-ACETATE SOLUTIONS**

*Karpenko physico-mechanical institute
of the National Academy of Sciences of Ukraine
5 Naukova str., Lviv 79601, Ukraine
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

On the basis voltage-curves of 0.8% C steel in chloride-acetate solutions shows that the determining factor of corrosion depends on its structure. Corrosion of perlite and martensite runs under the mixed cathode-anode control with rate 0.08 and 0.12 mA/cm², and sorbite and troostite – for anode with rate 0.205 mA/cm². At presence of sulfides the rate of anode processes predominantly decreases with the exception of the troostite FeS on the troostite, where their rate increases by ~1.6 times. The rate of cathode processes on perlite and sorbite with sulfide films increases by ~15...63%. Pyrite FeS₂ in sorbite slows them by ~25%, and kanizite Fe₉S₈ accelerates by ~50%. FeS and Fe₉S₈ on steel with martensite structure activate cathode reactions by 35...53%. FeS on sorbite and FeS₂ on martensite practically not affect to them. Consequently, the presence of iron sulfides on surface 0.8%C steel leads to decreases the corrosion rate and its by anode processes determined, that are slowing down, while the cathodes are predominantly accelerating. The corrosion rate, as a result of which, by the oxidation reaction is determined.

The cathode processes rate on 0.45 % C steel is the lowest in sorbite and troostite, and in perlite and martensite higher, respectively, ~35 and ~10% is established. The rate of anodic processes, the lowest on troostite and ferrite perlite, somewhat higher on sorbite and almost twice in martensite. The troostite electrode corrodes under the mixed cathode-anode control, ferrite-perlite – for the anode, and martensite and sorbite for cathode control. Iron sulfides increases the rate of oxidation of 0.45 %C steel: most significantly – FeS₂ on ferrite perlite and martensite. The slightest effect with the films Fe₉S₈ is observed. FeS₂ on sorbite and troostite increases the rate of cathode processes by ~13.2 and ~88.3%, respectively, on martensite it reduces by about 45.1%, and practically does not change them in ferrite- perlite. The presence of FeS, their rate increases in 1.4...2.0 times in all structures, except for ferrite-perlite, where the cathode reactions flow more slowly ~1.2 times. The presence on steel of Fe₉S₈, regardless of the structure of steel, increases the rate of cathode processes. The greatest growth on perlite and sorbite at ~2.3...2.4 times is observed. With the presence on the surface of 0.45%C steel FeS corrosion processes runs under the cathodic control, and Fe₉S₈ – anodic. In the presence FeS₂, its controlled by cathode processes, and on troostite – anode. Consequently, the effect of iron sulfides on corrosion rate depends from structure of steel: they reduce its on the 0.8 %C steel, and on 0.45%C steel is preferably increase.

Стаття надійшла 18.04.2019.
Після доопрацювання 27.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 544.3

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.080>

*Олена РІДКА¹, Василь МАТІЙЧУК², Ірина СОБЕЧКО¹, Надія ТИЩЕНКО³,
Ростислав КОСТЮК¹, Володимир ДІБРІВНИЙ¹, Валентин СЕРГЕСЬВ¹*

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАСИЧЕНИХ РОЗЧИНІВ МЕТИЛ 6-МЕТИЛ-4-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)-2-ОКСО- 1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5-КАРБОКСИЛАТУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
пл. Св. Юра, 3/4, 79013 Львів, Україна,
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³Відділ фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитів
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ
вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

Подано новий експериментальний матеріал з визначення розчинності та термодинамічних параметрів процесу розчинення синтезованої речовини, яка має широкий спектр біологічної активності, у різних органічних розчинниках. Матеріал буде корисним для технології отримання індивідуальних біологічно активних речовин високого ступеня очищення, що є важливим для фармацевтичної та харчової галузей промисловості.

За температурною залежністю розчинності метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата в органічних розчинниках розраховано ентальпію та ентропію його розчинення. З урахуванням ентальпії плавлення, визначеної за даними диференційно-термічного аналізу та перерахованої на 298 К, розраховано ентальпії й ентропії змішування за 298 К. З'ясовано вплив розчинника на розчинність і величини ентальпії й ентропії змішування за 298 К.

Ключові слова: ентальпія розчинення, ентальпія змішування, ентальпія плавлення, ентропія розчинення, метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат.

Вступ

Похідні 3,4-дигідро-1Н-піримідинів належать до найефективніших біологічно активних гетероциклів, на основі яких синтезують широкий спектр лікарських засобів [1]. Цей клас речовин вперше синтезували понад сто років тому – Бідженеллі (1893) [2]. Похідні цього класу сполук займають важливе місце в фармацевтичній хімії, оскільки вони демонструють різноманітну біологічну дію, враховуючи антибактеріальну, противірусну, протипухлинну, протизапальну,

антиоксидантну дію та деякою мірою сповільнюють процеси старіння [3,4]. Також виявили [5], що деякі природні сполуки, яким притаманна сильна селективна активність проти ВІЛ-1, мають фрагмент дигідропіримідинів.

Як відомо [6], однією з основних вимог фармацевтичної хімії є застосування особливо чистих речовин на кожному етапі процесів синтезу та переробки. Зазвичай основними методами очищення речовин є сублімація, перегонка та перекристалізація. Здебільшого для очищення твердих речовин використовують перекристалізацію з використанням так званих класичних розчинників. Тому дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодії розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації процесів очистки та переробки органічних сполук.

Реагенти та їхній синтез

Для досліджень обрали метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат, який проявляє біологічну активність (рис. 1).

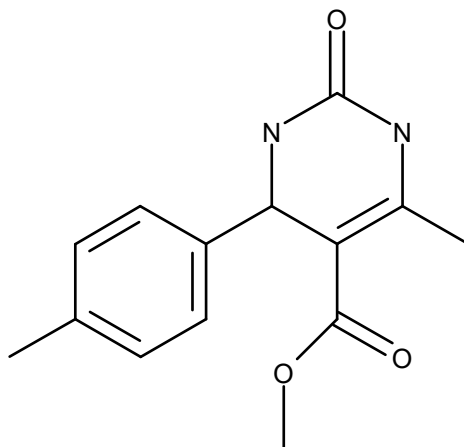


Рис. 1. Структурна формула метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата.

Fig. 1. Structural formula methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.

Синтез метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату проводили за такою методикою. У реакційну колбу поміщали 0,05 моля сечовини; 0,075 моля метилового естеру ацетooцтової кислоти; 0,05 моля ароматичного альдегіду; 20 мл етанолу та 4 краплі концентрованої соляної кислоти. Суміш кип'ятили упродовж 3 годин, після чого охолоджували до 273К та залишали кристалізуватися. Осад, який утворився, фільтрували та двічі перекристалізовували з етанолу. Характеристики синтезованої речовини збігалися з величинами наведеними у [7].

Чистота речовини становила 99% мас, яку визначали хроматографічно з використанням Agilent 1100 HPLC, обладнаному діодною матрицею та мас. селек-

тивним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4,6 mm × 15 mm, елюент А ацетонітрил-вода з 0,1% TFA (95:5).

Для досліджень розчинності обрали ряд органічних розчинників, які різняться за полярністю, а саме: ацетонітрил, етилацетат, 2-пропанол та 2-пропанон. Перед використанням розчинники очищали фракційною перегонкою з наступною їх ідентифікацією за показником заломлення (n_D^{20}) та температурою кипіння (T_{boil}) (табл.1) [8]. У цій же таблиці наведено і вміст основного компоненту, який визначали методом газорідинної хроматографії, з використанням хроматографа “ЛХМ-8Д” з детектором за теплопровідністю. Колонки хроматографа довжиною 2 м і діаметром 0,4 см, заповнили твердою фазою Chromator N-AW з розміром частинок 0,20–0,25 мм, яка містила 10% поліетиленгліколядіпінату + 1% ортофос-фornoї кислоти. Газ носій – гелій. Температури колонок і випарника 423 К і 493К, відповідно. Струм моста катарометра 120 мА.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості розчинників

Table 1

Physical and chemical properties solvent

Розчинники	M г/моль	n_D^{20}		T_{boil} , К		Вміст осн. компонента,% мас.
		літ. [8]	визнач.	літ. [8]	визнач.	
Ацетонітрил	41,053	1,3442	1,3444	81,6	81,4	99,9
Етилацетат	88,106	1,3724	1,3722	77,1	76,8	99,9
2- Пропанол	60,096	1,3776	1,3776	82,2	81,9	99,9
2- Пропанон	58,080	1,3591	1,3590	56,2	56,0	99,8

Методика досліджень

Насичення розчинів проводили в герметичній скляній посудині оснащений тефлоновою мішалкою, термометром і патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Швидкість обертання мішалки становила 30–40 об/хв. Для підтвердження усталення рівноваги досліди проводили в режимі підвищення та зниження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями з 2–3 зразків і переносили в попередньо зважені з точністю $\pm 0,0002$ г бюкси. Після зважування бюкси відкривали, сушили до постійної маси в термошафі за температури 343К, визначали масу сухого залишку естеру та розраховували його мольну частку в насиченому розчині. У табл. 2 наведені маси розчиненої речовини (m_2) і розчинника (m_1), розчинність речовини, виражена у мольних частках (x_2), та температура (T), за якої виконували розчинення. У цій же табл. наведена лінійна форма рівняння температурної залежності розчинності $\ln x_2 = A - B/T$. Тут і далі вибіркові дисперсії величин, отримані внаслідок обробки експериментальних даних методом найменших квадратів, представлені з урахуванням критерію Стюдента для 5% рівня значущості.

Ентальпію плавлення метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата визначали за даними дериватографічного методу аналізу, проведеного з використанням дериватографа Q-1500 D системи Paulik –

Paulik – Erdey. Взірці аналізували у динамічному режимі з швидкістю нагрівання 3 К/хв в атмосфері повітря.

Таблиця 2

Температурна залежність розчинності
метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата
в органічних розчинниках

Table 2

The temperature dependence of the solubility
of methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate
in organic solvents

<i>T</i> , К	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	<i>x</i> ₂ ·10 ³	<i>T</i> , К	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	<i>x</i> ₂ ·10 ³
<i>Ацетонітрил</i>							
289,6	2,4238	0,0058	0,38	308,0	2,8391	0,0143	0,79
289,6	2,3533	0,0056	0,38	308,0	2,6751	0,0138	0,81
289,6	2,5013	0,0060	0,38	308,0	2,7592	0,0140	0,80
291,3	2,4079	0,0061	0,40	311,6	2,3439	0,0138	0,93
291,3	2,3176	0,0058	0,40	311,6	2,5524	0,0138	0,86
291,3	2,5605	0,0065	0,40	311,6	2,7879	0,0161	0,91
294,2	2,4741	0,0071	0,45	313,2	2,2582	0,0141	0,98
294,2	2,3639	0,0064	0,43	313,2	2,3164	0,0149	1,01
294,2	2,4816	0,0071	0,45	313,2	2,3709	0,0146	0,97
294,5	2,4083	0,0070	0,46	314,0	2,4759	0,0147	0,94
294,5	2,5563	0,0071	0,44	314,0	2,3723	0,0144	0,96
297,0	2,2964	0,0072	0,49	318,3	2,4974	0,0181	1,14
297,0	2,4225	0,0076	0,50	318,3	2,7550	0,0200	1,14
297,0	2,3664	0,0074	0,49	318,3	2,9450	0,0213	1,14
300,6	2,3947	0,0089	0,59	319,3	2,3626	0,0171	1,14
300,6	2,2474	0,0086	0,60	319,3	2,6354	0,0194	1,16
300,6	2,4329	0,0090	0,58	319,3	2,7765	0,0203	1,16
303,4	2,3037	0,0100	0,69	321,2	2,2743	0,0189	1,31
303,4	2,3548	0,0106	0,71	321,2	2,3300	0,0190	1,28
303,4	2,3911	0,0105	0,69	321,2	2,4704	0,0202	1,29
303,5	2,5055	0,0105	0,66	323,5	2,7669	0,0243	1,38
303,5	2,3727	0,0100	0,66	323,5	2,7335	0,0247	1,42
303,5	2,5880	0,0111	0,68	323,5	2,8311	0,0243	1,36
$\ln N_2 = (4,65 \pm 0,21) - (3633 \pm 63) \times 1/T$							
<i>Етилацетат</i>							
293,1	2,9267	0,0079	0,91	311,2	3,1488	0,0156	1,67
293,1	3,0309	0,0082	0,92	311,2	3,2014	0,0161	1,70
293,1	3,1555	0,0086	0,92	312,0	2,7623	0,0145	1,77
297,2	3,0845	0,0095	1,04	312,0	3,0289	0,0169	1,88
297,2	3,1704	0,0100	1,07	312,0	3,0957	0,0172	1,88
297,2	3,1632	0,0095	1,02	318,7	6,6904	0,0475	2,40
299,0	2,8062	0,0100	1,21	318,7	6,5395	0,0461	2,38
299,0	3,1419	0,0110	1,18	322,0	3,1371	0,0239	2,57
299,0	2,8864	0,0099	1,16	322,0	3,1231	0,0236	2,56
300,7	3,1204	0,0120	1,30	322,0	3,0921	0,0231	2,52
300,7	3,0316	0,0110	1,23	325,6	3,0539	0,0270	2,98

Продовження таблиці 2

T, K	$m_1, г$	$m_2, г$	$x_2 \cdot 10^3$	T, K	$m_1, г$	$m_2, г$	$x_2 \cdot 10^3$
300,7	3,1552	0,0115	1,23	325,6	3,0704	0,0270	2,97
306,6	3,1335	0,0130	1,40	325,6	3,1693	0,0280	2,98
306,6	3,2269	0,0135	1,41	329,0	3,0280	0,0293	3,27
306,6	3,1521	0,0132	1,42	329,0	3,0340	0,0293	3,26
311,0	3,1127	0,0149	1,62	329,0	3,0631	0,0269	2,96
311,0	2,8455	0,0135	1,60	332,1	3,1348	0,0298	3,21
311,0	3,2200	0,0155	1,63	332,1	3,0146	0,0296	3,31
311,2	3,1431	0,0155	1,67	332,1	2,9865	0,0295	3,33
$\ln N_2 = (4,33 \pm 0,40) - (3324 \pm 123) \times 1/T$							
<i>2-пропанол</i>							
290,0	2,4354	0,0065	0,63	313,0	2,6789	0,0200	1,72
290,0	2,6950	0,0073	0,63	313,0	2,6890	0,0205	1,75
290,0	2,7630	0,0073	0,61	315,9	2,2254	0,0198	2,05
293,6	2,7742	0,0083	0,70	315,9	2,2686	0,0200	2,03
293,6	2,8295	0,0090	0,73	315,9	2,2697	0,0204	2,07
293,6	1,5012	0,0045	0,70	317,9	2,6257	0,0253	2,22
293,6	2,6846	0,0086	0,74	317,9	2,5835	0,0252	2,25
297,5	2,3169	0,0090	0,90	317,9	2,6090	0,0253	2,23
297,5	2,7199	0,0103	0,88	321,2	2,2396	0,0237	2,44
297,5	3,5184	0,0130	0,85	321,2	2,5073	0,0266	2,44
299,1	2,2363	0,0090	0,93	321,2	2,6195	0,0297	2,61
299,1	2,1478	0,0089	0,96	323,0	2,6904	0,0336	2,88
299,1	1,6136	0,0067	0,96	323,0	2,6806	0,0313	2,69
301,3	2,9904	0,0140	1,08	323,0	2,7606	0,0327	2,73
301,3	2,7369	0,0124	1,05	324,0	2,5553	0,0306	2,76
301,3	2,9415	0,0138	1,08	324,0	2,5843	0,0318	2,84
303,8	2,2953	0,0112	1,13	324,0	2,6414	0,0324	2,83
303,8	2,3251	0,0122	1,22	327,5	2,6814	0,0409	3,51
303,8	2,3268	0,0121	1,20	327,5	2,6690	0,0399	3,44
308,5	2,4334	0,0147	1,39	327,5	2,7631	0,0421	3,51
308,5	2,5417	0,0160	1,45	331,4	2,6940	0,0494	4,22
308,6	2,5082	0,0154	1,42	331,4	2,6887	0,0471	4,03
308,6	2,4754	0,0153	1,43	331,4	2,7677	0,0505	4,20
$\ln N_2 = (7,64 \pm 0,20) - (4370 \pm 63) \times 1/T$							
<i>2-пропанон</i>							
294,1	3,8370	0,0291	1,69	306,4	4,2205	0,0473	2,50
294,1	3,9659	0,0300	1,69	306,4	4,3421	0,0485	2,49
294,1	4,0570	0,0311	1,71	306,4	4,7038	0,0531	2,51
295,5	3,9360	0,0305	1,73	309,6	3,0499	0,0370	2,70
295,5	3,9655	0,0310	1,74	309,6	3,0870	0,0374	2,70
295,5	3,6857	0,0288	1,74	309,6	2,9376	0,0360	2,73
297,4	3,0633	0,0262	1,91	311,5	3,9915	0,0507	2,83
297,4	3,2664	0,0279	1,90	311,5	3,9011	0,0502	2,86
297,4	3,7601	0,0321	1,90	313,5	3,6724	0,0499	3,02
298,9	3,2948	0,0289	1,95	313,5	4,2396	0,0575	3,02
298,9	3,4663	0,0301	1,94	313,5	3,9850	0,0540	3,02

Закінчення таблиці 2

T, K	$m_1, г$	$m_2, г$	$x_2 \cdot 10^3$	T, K	$m_1, г$	$m_2, г$	$x_2 \cdot 10^3$
298,9	3,5864	0,0311	1,93	318,0	3,7741	0,0564	3,33
301,7	3,0507	0,0290	2,12	318,0	3,8163	0,0573	3,34
301,7	3,1382	0,0304	2,16	318,0	3,1102	0,0465	3,33
301,7	3,5040	0,0332	2,11	319,1	3,8374	0,0602	3,49
304,0	3,8915	0,0400	2,29	319,1	3,7559	0,0588	3,48
304,0	4,0009	0,0422	2,35	319,1	3,8782	0,0612	3,51
$\ln N_2 = (2,87 \pm 0,14) - (2722 \pm 42) \times 1/T$							

Результати дослідження та їхнє обговорення

Стандартні зміни ентальпії ($\Delta_{sol}H^o$) та ентропії ($\Delta_{sol}S^o$) розчинення (табл. 3) розраховували за рівняннями 1 – 2 з використанням коефіцієнтів температурної залежності розчинності, які наведені в табл. 2.

$$\Delta_{sol}H^o = R \cdot B \quad (1)$$

$$\Delta_{sol}S^o = R \cdot A, \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; A та B – константи температурної залежності розчинності.

Таблиця 3

Термодинамічні параметри розчинності
метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата
в органічних розчинниках за 298К

Table 3

Thermodynamic parameters of solubility
methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate
in organic solvents for 298K

Розчинники	$\Delta_{sol}H^o$	$\Delta_{mix}H^o$	$\Delta_{sol}S^o$	$\Delta_{mix}S^o$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
Ацетонітрил	30,20±0,52	-0,2±2,0	38,7±1,7	-17,0±2,8
Етилацетат	27,6±1,0	-2,8±2,1	36,0±3,3	-19,7±4,0
2-Пропанол	36,33±0,52	5,9±2,0	63,5±1,7	7,8±2,8
2-Пропанон	22,60±0,45	-7,8±1,9	23,9±1,2	-31,8±2,5

Розраховані термодинамічні параметри розчинення $\Delta_{sol}H^o$ і $\Delta_{sol}S^o$ характеризують одночасно процес утворення розчину (змішування компонентів ($\Delta_{mix}H^o$; $\Delta_{mix}S^o$) і фазовий перехід кристалічної речовини в рідку фазу розчину ($\Delta_{fus}H^o$; $\Delta_{fus}S^o$), рівняння 3–4

$$\Delta_{sol}H^o = \Delta_{mix}H^o + \Delta_{fus}H^o \quad (3)$$

$$\Delta_{sol}S^o = \Delta_{mix}S^o + \Delta_{fus}S^o. \quad (4)$$

Розрахунок величини ентальпії плавлення ($\Delta_{fus}H^o$) метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату виконували за даними дериватографічного методу аналізу з використанням рівняння 5, яке враховує кількість теплоти, що поглинається зразком у процесі випаровування

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_o \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap}, \quad (5)$$

де Q_{fus} и Q_{vap} – кількість теплоти (Дж), яка поглинається під час плавлення чи випаровуванні взірця, відповідно; m_o – маса взірця (г), яка відповідає температурі початку його плавлення T_{fus} ; Δm_{vap} – втрата маси взірця (маса пари, г) за період, який враховували для визначення площі піка S (К·с) під кривою ДТА; K – коефіцієнт теплопередачі $K=8,887 \cdot 10^{-5} \cdot T_{fus}$ (Дж/К·с), $\Delta_{fus}H$ и $\Delta_{vap}H$ – питомі ентальпії плавлення та випаровування речовини (Дж/г).

Величину $\Delta_{vap}H_{487,1} = 102,4$ кДж/моль, яку враховували у розрахунку $\Delta_{fus}H$, визначали за температурною залежністю швидкості випаровування в температурному інтервалі, де речовина перебували в рідкому агрегатному стані за методикою запропонованою в [9].

Результати розрахунку ($\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$) наведено у табл. 4, де також зазначено і величину ентропії плавлення ($\Delta_{fus}S_{T_{fus}}$), яку розраховували за рівнянням (6)

$$\Delta_{fus}S_{T_{fus}} = \frac{\Delta_{fus}H_{T_{fus}}}{T_{fus}}. \quad (6)$$

Таблиця 4

Ентальпії плавлення зразків
метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата

Table 4

Enthalpy of fusion of
methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate

m_0 , г	Δm_{vap} , г	S , К·с	q_{vap} , Дж	$\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$	$\Delta_{fus}H_{298}$	$\Delta_{fus}S_{T_{fus}}$	$\Delta_{fus}S_{298}$
				кДж/моль		кДж/моль	
$T_{fus} = 487,1 \pm 1,0$ К; $K = 0,04329$ Дж/К·с							
0,0178	0,0003	69,0	0,0852	42,5	30,3	87,3	55,5
0,0532	0,0013	210,5	0,3814	42,7	30,4	87,7	55,8
Средние значения:				$42,6 \pm 1,8$	$30,4 \pm 1,9$	$87,5 \pm 2,1$	$55,7 \pm 2,2$

Визначені під час експериментальних досліджень величини належать до різних температур. Величини $\Delta_{sol}H^o$ і $\Delta_{sol}S^o$ розраховані у температурних інтервалах (табл. 2), значення $\Delta_{fus}H^o$ визначено за температури плавлення речовини, тому для узагальнення отриманих результатів і можливості розрахунку термодинамічних параметрів ($\Delta_{mix}H^o$; $\Delta_{mix}S^o$) за температури 298 К виникла необхідність в перерахунку $\Delta_{fus}H^o$; $\Delta_{fus}S^o$ до 298 К, для цього застосовували рівняння 7 і 8 наведені у [10]

$$\Delta_{fus}H_T = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp(T - T_{fus}) = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \left[1 + \frac{T - T_{fus}}{1,35 \cdot T_{fus}} \right] \quad (7)$$

$$\Delta_{fus}S_T = \Delta_{fus}S_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp \ln \frac{T}{T_{fus}} = \Delta_{fus}S_{T_{fus}} \left[1 + \frac{1}{1,35} \ln \frac{T}{T_{fus}} \right]. \quad (8)$$

Перераховані величини $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$ досліджуваного естеру з температури плавлення на температуру 298 К наведені у табл. 4.

Величина та знак $\Delta_{mix}H^o$ і $\Delta_{mix}S^o$, розраховані з урахуванням $\Delta_{fus}H^o$ та $\Delta_{fus}S^o$, визначаються різницею енергії руйнування міжмолекулярних зв'язків у початкових речовинах та утворення нових зв'язків між розчиненою речовиною та розчин-

ником (табл. 3). Додатні значення ентальпій змішування досліджуваних систем у зазначеному діапазоні концентрацій і температур свідчить про те, що енергія, яка затрачується на руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах переважає енергію, що виділяється внаслідок утворення нових міжмолекулярних зв'язків у досліджуваних розчинах, на відміну від від'ємних значень.

Висновки. Визначені термодинамічні властивості розчинності метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата з органічними розчинниками різної полярності. Отримані експериментальні та розрахункові дані можна використовувати для прогнозування реакційної поведінки речовини у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Vovk M.V.* The preparative synthesis of 4-aryl(hetaryl)-5-ethoxycarbonyl-6-chloromethyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *J. of Org. and Pharm. Chem.* 2009. Vol. 7. Is. 4 (28). P. 26-29. (in Ukrainian).
2. *Biginelli P.* Aldehyde-urea derivatives of aceto- and oxaloacetic acids // *Gazz. Chim. Ital.* 1983. Vol. 23. P. 360–413.
3. *Ames B.N., Shigenaga M.K., Hagen T.M.* Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging // *Natl Acad Sci USA* 1993. Vol. 90. P. 7915–7922 (DOI:10.1073/pnas.90.17.7915).
4. *Amarowicz R., Pegg R.B., Rahimi-Moghaddam P., Barl B., Weil J.A.* Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies // *Food Chem.* 2004. Vol. 84. P. 551–562 (DOI:10.1016/s0308-8146(03)00278-4).
5. *Patil A.D., Kumar N.V., Kokke W.C., Bean M.F., Freyer A.J., De Brosse C., Mai S., Truneh A., Faulkner D.J., Carte B., Breen A.L., Hertzberg R.P., Johnson R.K., Westley J.W., Potts B.C.M.* Novel alkaloids from the sponge *Batzella* sp.: inhibitors of HIV gp120-human CD4 binding // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 1182–1188.
6. *Mashkovsky M.D.* Medicines. Moscow: The New Wave. 2012. P. 1216 (in Russian).
7. *Nidhi Gangwar, Virendra Kumar Kasana.* 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives: Organocatalysed microwave assisted synthesis and evaluation of their antioxidant activity // *Med. Chem. Res.* 2012. Vol. 21. P. 4506–4511 (DOI:10.1007/s00044-012-9987-z).
8. Chemistry Web-book [Electronic resource] – Access mode: <http://webbook.nist.gov>.
9. *Sobechko I.B., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Kochubei V.V., Prokop R.T., Velychkivska N.I., Gorak Yu.I., Dibrivnyi V.N., Obushak M.D.* Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-2-propenoic acid // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 88 Vol. 12. P. 2046–2053 (DOI:10.1134/S0036024414120322).
10. *Sobechko I.B., Prokop R.T., Gorak Yu.I. et al.* Thermodynamic characteristics of dissolution of 1-methyl-2-pyrrole carboxylic acid in organic solvents // *Questions of chemistry and chemical technology.* 2013. Vol 4. – P. 12–15.

SUMMARY

*Olena RIDKA¹, Vasyl MATIYCHUK², Irina SOBECHKO¹, Nadiia TYSHCHENKO³,
Rostislav KOSTYUK¹, Volodymyr DIBRIVNYI¹, Valentin SERGEEV¹*

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SATURATED SOLUTIONS OF METHYL 6-METHYL-4-(4-METHYLPHENYL)-2-OXO-1,2,3,4-ETHRAIDROPYRIMIDINE-5-CARBOXYLATE IN ORGANIC SOLVENTS

¹*Lviv National Polytechnic University,
St. Yura pl., 3/4, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

³*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
Krzhizhanovskogo Str., 3, 03142 Kiev, Ukraine*

Methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate are the simplest representatives of Bidzhenelli's dyhidropirimidynes and are characterized by a wide range of biological activity. It is important to use pure substances at each stage of the synthesis in the pharmaceutical industry. The main method of solid substances purifying is recrystallization using the so-called "classic" solvents. Therefore, the study of solubility and thermodynamic parameters that accompany the process of solvent interactions with the dissolved substance is important for optimizing the processes of purification and processing of organic compounds.

Enthalpy ($\Delta_{sol}H$) and entropy ($\Delta_{sol}S$) of dissolution were determined from the temperature dependence of the solubility of methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in acetonitrile ($\Delta_{sol}H$) = 30,20±0,52 kJ/mol, ($\Delta_{sol}S$) = 38,7±1,7 J/mol·K, ethyl acetate ($\Delta_{sol}H$) = 27,6±1,0 kJ/mol, ($\Delta_{sol}S$) = 36,0±3,3 J/mol·K, 2-propanol ($\Delta_{sol}H$) = 36,33±0,52 kJ/mol, ($\Delta_{sol}S$) = 63,5±1,7J/mol·K and 2-propanone ($\Delta_{sol}H$) = 22,60±0,45kJ/mol, ($\Delta_{sol}S$) = 23,9±1,2J/mol·K.

Determined values of enthalpy ($\Delta_{sol}H$) and entropy ($\Delta_{sol}S$) of dissolution include values of enthalpy $\Delta_{mix}H^0$ and entropy $\Delta_{mix}S^0$ of mixing and a phase transition of crystalline substances to the liquid phase in solution $\Delta_{fus}H^0$ and $\Delta_{fus}S^0$. Fusion enthalpies of substance in kJ/mol $\Delta_{fus}H_{487,7} = 42,6 \pm 1,8$ were determined from differential thermal analysis (DTA) data obtained using derivatograph Q-1500 D and calculated to 298K $\Delta_{fus}H$ (kJ/mol) та $\Delta_{fus}S^0$ (J/mol·K): 30,4 ± 1,9, 55,7 ± 2,2 respectively.

The values of enthalpy ($\Delta_{mix}H^0$) and entropy ($\Delta_{mix}S^0$) of the test substance in acetonitrile are equal to ($\Delta_{mix}H^0$) = -0,2±2,0 kJ / mol, ($\Delta_{mix}S^0$) = -17,0±2,8 J / mol·K, ethyl acetate ($\Delta_{mix}H^0$) = -2,8±2,1 kJ / mol, ($\Delta_{mix}S^0$) = -19,7±4,0J / mol·K, 2-propanol ($\Delta_{mix}H^0$) = 5,9±2,0 kJ / mol; ($\Delta_{mix}S^0$) = 7,8±2,8J / mol·K, 2-propanon ($\Delta_{mix}H^0$) = -7,8±1,9 kJ / mol; ($\Delta_{mix}S^0$) = -31,8±2,5 J / mol·K.

The experimental and calculated data can be used to predict the reactional behavior of the substance in the solution and to optimize the purification and separation processes.

Key words: dissolution enthalpy, enthalpy mixing, melting enthalpy, dissolution entropy, methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.

Стаття надійшла: 30.04.2019.
Після доопрацювання: 25.06.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 547.832.54-39.547.832

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.089>

**Володимир ДУТКА, Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА¹,
Юрій ДУТКА, Ірина НАГОРНЯК**

ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

*¹Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, Львів, Україна*

Визначено швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксидекановою кислотою (ПДК) в різних органічних розчинниках. Знайдено сумарні константи швидкості реакції окиснення (k) та енергії активації ($E_{ак}$) в різних органічних середовищах. Між параметрами перехідного стану $\Delta H^\ddagger$ та $\Delta S^\ddagger$ існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. Знайдено кореляційні рівняння, які пов'язують константи швидкості окиснення з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. На швидкість окиснення хіноліну та активаційні параметри досліджуваної реакції впливає специфічна та неспецифічна сольватація та структурні чинники реакційного середовища.

Ключові слова: хінолін, окиснення, пероксикислоти, константи швидкості, енергія активації, кореляційні рівняння, вплив реакційного середовища.

Вступ

Процеси окиснення ароматичних азотовмісних гетероциклічних сполук широко застосовують в органічному синтезі. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) і його похідних таким окисником як пероксид водню часто застосовують для повної деградації нітрогеновмісних сполук, оскільки ці речовини небезпечні забруднювачі навколишнього середовища [1, 2]. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами відбувається м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [3]. Переваги окиснення багатьох органічних сполук пероксикислотами описані в [4, 5]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками досліджували в [6, 7], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений. Можна очікувати, що розчинник, який використовується у реакції буде впливати на швидкість і на вихід продуктів. Вивчаючи [8, 9] спектральні характеристики похідних хіноліну виявлено, що вони суттєво залежать від природи розчинника в якому проводили дослідження, що очевидно пов'язано зі зміною реакційної здатності ароматичної нітрогеновмісної сполуки.

Мета нашої праці – вивчити швидкість окиснення хіноліну у різних органічних розчинниках пероксидекановою кислотою та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з константами окиснення й енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними у виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю хіноліну та прогнозуванні кінетичних та енергетичних параметрів у різних органічних розчинниках.

Матеріали та методика експерименту

Ми використовували пероксидеканову кислоту (ПДК), яку одержували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [10]. Після синтезу отриманий препарат кілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [11]. У всіх кінетичних дослідках застосовували зразки ПДК з вмістом активного кисню не менше 98,5%. Основною домішкою в препараті ПДК була деканова кислота. Органічні розчинники та хінолін очищували за методиками [12, 13] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К. Розвідження проводили в атмосфері аргону, в інтервалі температур 303 – 323 К. Розчин хіноліну певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу й аналізували їх на вміст пероксику кислоти, яка не прореагувала, йодометрично [11]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4% відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення ХН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [14], яке пов'язує фізико-хімічні характеристики розчинників такі: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m) із швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма, взяли з праць Макітри Р.Г. [15, 16]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю окиснення ХН пероксику кислотою з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння набуває вигляду:

$$k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1)$$

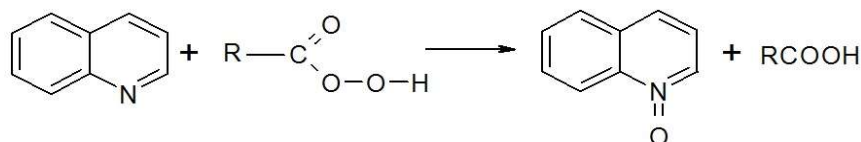
де $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – поляризованість розчинника (P); $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ – полярність розчинника (Y),

(функція Кірквуда); B – емпіричний параметр, який описує нуклеофільну сольватацію розчинником за Пальмом. Значення нуклеофільності (B) знаходять експериментально за допомогою методу ІЧ-спектроскопії за зсувом частот коливання ОН-групи фенолу в присутності досліджуваного розчинника; E_T – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником за Райхардтом і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр розраховують $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$; δ^2 – параметр

розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища; V_M – молярний об'єм розчинника відображає можливий вплив структурних чинників. Параметри E і B враховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником: k – константа швидкості реакції в розчиннику; a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймається, що в газовій фазі $Y = P = E = B = 0$); Величини $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ свідчать про вплив кожного з фізико-хімічних параметрів розчинника на константу швидкості реакції і розраховуються за лінійною регресією.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Процес окиснення ХН пероксидекановою кислотою відбувається з утворенням N – оксиду хіноліну і деканової кислоти:



Окиснення ХН перебігає за механізмом подібним до реакції окиснення піридину [6]. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розпадаючись на другій стадії дає продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення відбувається дуже швидко і характеризується константою рівноваги, а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, – «істинною» константою швидкості. Як на першу, так і на другу стадію буде впливати розчинник, в якому відбувається процес.

Кінетичні криві для досліджуваної реакції окиснення ХН у всіх розчинниках лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t , що свідчить про те, що кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. На рис. 1 зображено кінетичні криві реакції окиснення хіноліну ПДК у тетрахлоретані за досліджуваних температур.

За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_t)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). Збільшення температури призводить до збільшення швидкості реакцій. За температурною залежністю величин k було розраховано ефективні енергії активації процесу ($E_{ак}$). Числові значення сумарних констант k знайдені для різних розчинників за різних температур наведені в табл.1. Зміна розчинника в досліджуваній реакції приводить до зміни швидкості процесу. За однакових умов, числове значення k становить $8,1 \text{ с}^{-1}$ в розчині оцтової кислоти, тоді як в розчині хлороформу процес окиснення відбувається в 15 разів швидше (рис. 2). Значення $E_{ак}$ перебувають в межах $28,3 - 63,0 \text{ кДж/моль}$. За отриманими експериментальними результатами були розраховані параметри перехідного стану досліджуваної реакції (табл. 2).

Між величинами перехідного стану $\Delta H^\ddagger$ та $\Delta S^\ddagger$ існує лінійний взаємозв'язок, тобто в серії наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект [17]. Пропонована праця є продовженням дослідження [17]. За подібним механізмом відбувається реакція епоксидування монотерпенових вуглеводнів ПДК у різних органічних розчинниках [18].

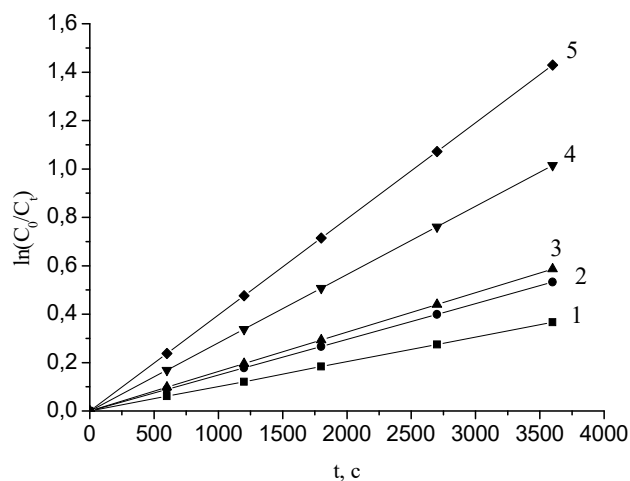


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою в тетрачлорметані. Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acids in tetrachloromethane. Temperature, K: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

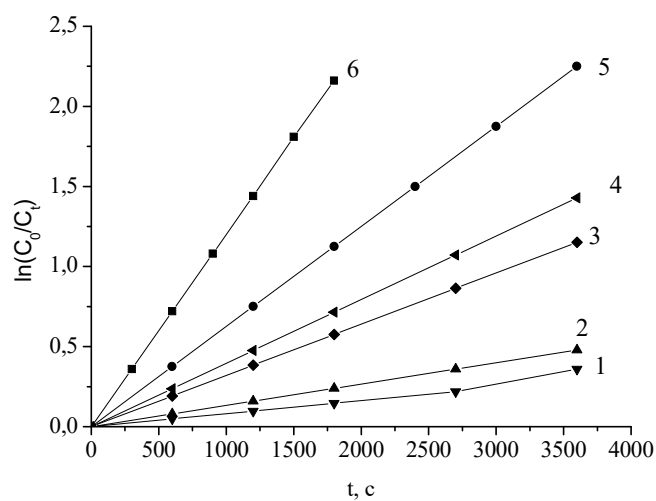


Рис. 2. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою. Температура 323 К. Розчинник: 1 – оцтова кислота; 2 – ацетон; 3 – хлорбензен; 4 – тетрачлорметан; 5 – бензен; 6 – хлороформ.

Fig. 2. Kinetic curves of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acids at 313 K. Solvents: 1 – acetic acid; 2 – acetone; 3 – chlorobenzene; 4 – tetrachloromethane; 5 – benzene; 6 – chloroform.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК та ХН – 0,05 моль/л)

Table 1

Effective rate constants of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acid in the investigated solvents (the starting concentrations of PDA and quinoline is 0.05 mole/l)

№ за/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					*E _{ак} , кДж/моль
		303К	308К	313К	318К	323К	
1	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	44,4
2	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	42,0
3	Оцтова кислота	3,95	4,45	6,00	6,65	8,10	29,6
4	Пропанол-2	2,05	4,70	7,06	8,08	10,9	63,0
5	Хлорбензен	15,6	18,2	20,1	25,2	32,0	28,3
6	Хлороформ	14,9	17,6	29,3	61,5	120	87,2
7	Бутилацетат	2,00	3,83	4,68	5,35	6,50	43,5
8	Нітробензен	21,6	24,6	30,9	42,8	45,3	32,8
9	Тетрахлорметан	10,2	14,8	16,3	28,2	39,7	53,9

* E_{ак} визначено з похибкою $\pm 5,0$ кДж/моль.

Таблиця 2

Активационні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках

Table 2

Activation parameters of the process of quinoline oxidation by peroxidecanoic acid in investigated solvents

№ за/п	Розчинник	E _{ак} , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль
1	Ацетон	44,4	41,7	216	111,6
2	Бензен	42,0	39,3	210	107,4
3	Оцтова кислота	29,6	26,9	232	101,9
4	Пропанол-2	63,0	60,4	126	101,1
5	Хлорбензен	28,3	25,6	224	98,2
6	Хлороформ	87,2	84,5	31	94,7
7	Бутилацетат	43,5	41,0	190	102,5
8	Нітробензен	32,8	30,1	208	97,3
9	Тетрахлорметан	53,6	51,3	143	97,7

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення хіноліну за 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції R=0,9596

$$k = -26,8963 + (265,0319 \pm 67,0448) f(n) + (9,6375 \pm 14,7556) f(\epsilon) + (0,0294 \pm 0,0309) V - (0,2363 \pm 0,2969) E_T - (0,0308 \pm 0,0257) \delta^2 - (0,1910 \pm 0,0694) V_M \quad (2)$$

N = 9; R = 0,9596; S = 2,2307; F = 1,5923,

де N – кількість розчинників, S – критерій Стюдента, F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно становлять: 0,9109; -0,2791; -0,7521; -0,5345; -0,1224; 0,1532.

Аналіз отриманої залежності засвідчує, що параметри $f(\epsilon)$ та E_T та реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами привело до рівняння регресії, яке набуває вигляду:

$$k = -37.9787 + (283.0493 \pm 66.1153)f(n) + (0.0330 \pm 0.0318)V - (0.0348 \pm 0.0233)\delta^2 - (0.1738 \pm 0.0697)V_M \quad (3)$$

$$N = 9; R = 0,9556; S = \pm 2,3356; F = 1,4525.$$

З рівняння (3) випливає, що збільшення поляризованості й основності реакційного середовища сприятиме зростанню швидкості процесу, а ріст параметрів δ^2 і V_M гальмуватиме швидкість реакції. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3), ($\Delta k = k_{\text{обч}} - k_{\text{екс}}$) наведено в табл. 3.

Для констант швидкості окиснення ХН, отриманих за 308 К одержано шести-параметрове рівняння з коефіцієнтом множинної кореляції R дорівнює 0,9577, що відповідає задовільній кореляції. Рівняння набуває вигляду:

$$k = -18,6953 + (287,3940 \pm 79,3407)f(n) - (5,2671 \pm 17,4618)f(\epsilon) + (0,0406 \pm 0,0366)V - (0,4754 \pm 0,3513)E_T - (0,0189 \pm 0,0304)\delta^2 - (0,2110 \pm 0,0822)V_M \quad (4)$$

$$N = 9; R = 0,9577; S = 2,6398; F = 1,3166.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять: 0,9014; -0,3763; -0,7552; -0,6018; -0,1552; 0,1762.

Виключення параметрів, які не впливають на швидкість окиснення, а саме: $f(\epsilon)$, δ^2 та V привело до незначного зменшення R до 0,9507 та трипараметрового рівняння

$$k = -10,3239 + (214,0806 \pm 33,6266)f(n) - (0,4624 \pm 0,2291)E_T - (0,1549 \pm 0,0589)V_M \quad (5)$$

$$N = 9; R = 0,9507; S = 2,8451; F = 1,1334.$$

Збільшення поляризованості реакційного середовища приводить до росту швидкості окиснення хіноліну, а зростання параметрів E_T та V_M гальмує процес окиснення. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних за 308 К розраховані за рівнянням (5), наведено в табл. 3.

Для констант швидкості окиснення ХН за 313 К отримали кореляційне рівняння з низьким множинним коефіцієнтом кореляції ($R = 0,8774$). Виключення з розгляду бутилацетату, який дає найбільше відхилення від кореляційної залежності привело до зростання R (0,9990), та отримали рівняння

$$k = 148,1535 + (579,4728 \pm 18,9099)f(n) + (64,5463 \pm 4,3420)f(\epsilon) - (0,0568 \pm 0,0083)V - (4,7572 \pm 0,1525)E_T + (0,1881 \pm 0,0093)\delta^2 - (2,1841 \pm 0,0643)V_M \quad (6)$$

$$N = 8; R = 0,9990; S = 0,5600; F = 40,2945,$$

коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно рівні: 0,7871; -0,4135; -0,6906; -0,6452; -0,3705; 0,5975.

Виключення параметрів, які не впливають на швидкість окиснення, а саме: основності (В) та полярності $f(\epsilon)$ привело до деякого зменшення коефіцієнта множинної кореляції R до 0.9657 та чотирипараметрового кореляційного рівняння:

$$k = 86,4479 + (568,8284 \pm 80,1895)f(n) - (3,3075 \pm 0,6794)E_T + (0,1382 \pm 0,0373)\delta^2 - (1,6571 \pm 0,3089)V_M \quad (7)$$

N = 8; R = 0,9657; S = 3,2286; F = 1,1921.

Отже на процес окиснення хіноліну за 313 К впливають полярність, електрофільність і структурні чинники δ^2 та V_M . Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (7), наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Експериментальні та розраховані за рівняннями (3), (5) та (7) значення констант швидкості (k) окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою за різних температур

Table 3

Experimental and calculated in accordance with the equations (3), (5) and (7) values of the rate constants (k) for the process of quinoline oxidation by peroxydecanoic acid at different temperatures

№ з/п	Розчинник	Температура					
		303 К, рівняння (3)			308 К, рівняння (5)		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk	$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	4,6800	4,0646	-0,6154	6,1000	5,8761	-0,2239
2	Бензен	21,2000	18,9442	-2,2558	27,7000	22,7946	-4,9054
3	Оцтова кислота	3,9500	6,0618	2,1118	4,4500	5,5120	1,0620
4	Пропанол-2	2,0500	2,0935	0,0435	4,7000	4,7545	0,0545
5	Хлорбензен	15,5800	19,0565	3,4765	18,2000	22,1729	3,9729
6	Хлороформ	14,9100	11,2844	-3,6256	17,6100	15,9160	-1,6940
7	Бутилацетат	2,0000	1,5305	-0,4695	3,8300	2,6955	-1,1345
8	Нітробензен	21,5600	20,3078	-1,2522	24,6100	23,2640	-1,3460
9	Тетрахлорметан	10,2300	12,8169	2,5869	14,8300	19,0445	4,2145

№ з/п	Розчинник	Температура		
		313 К, рівняння (7)		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	7,8500	5,0361	-2,8139
2	Бензен	38,8000	40,7930	1,9930
3	Оцтова кислота	6,0000	8,7593	2,7593
4	Пропанол-2	7,0600	8,4573	1,3973
5	Хлорбензен	20,0800	20,8329	0,7529
6	Хлороформ	29,2600	23,4076	-5,8524
7	Бутилацетат	4,6800	-81,1570	-85,8370
8	Нітробензен	30,9000	29,0309	-1,8691
9	Тетрахлорметан	16,3100	19,9433	3,6333

Виділені жирним шрифтом розчинники, які виключені при розрахунках.

Для констант швидкості окиснення ХН за 318 К отримали кореляційне рівняння з низьким множинним коефіцієнтом кореляції (R = 0,8405). Виключення з розгляду

даних отриманих у бензені, які дають найбільші відхилення від кореляційної залежності привело до зростання R до 0,9998, та отримали рівняння

$$k = 161,5406 - (1219,5522 \pm 17,4535)f(n) + (288,3138 \pm 3,6857)f(\epsilon) - \\ - (0,8040 \pm 0,0084)V - (1,1376 \pm 0,0487)E_T + (0,3149 \pm 0,0049)\delta^2 + \\ + (0,8059 \pm 0,0162)V_M \quad (8)$$

N = 8; R = 0,9998; S = 0,3644; F = 158,9932.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,6465; -0,1696; -0,7694; -0,4333; -0,1497; 0,0523.

Ігнорування параметром, який не впливає на швидкість процесу E_T , привело до деякого зниження коефіцієнта множинної кореляції R до 0,9873 та п'ятипараметрового кореляційного рівняння

$$k = 110,5112 - (1164,3052 \pm 153,5936)f(n) + (272,4400 \pm 32,1756)f(\epsilon) - \\ - (0,8108 \pm 0,0749)V + (0,2857 \pm 0,0425)\delta^2 + \\ + (0,8974 \pm 0,1395)V_M \quad (9)$$

N = 8; R = 0,9873; S = 3,2368; F = 1,9458.

У випадку результатів окиснення хіноліну за 318 K на процес впливає полярність, поляризованість і структурні чинники. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (9), наведено в табл. 4.

Для констант швидкості окиснення ХН, отриманих за 323 K отримано кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції, який становить 0,8023. Як і у випадку даних, отриманих за температури 318 K найбільше відхилення від залежності дають результати одержані у бензені. Виключення цих даних з розгляду привело до зростання R до 0,9935. У цьому випадку отримали кореляційне рівняння

$$k = 440,7503 - (3037,5293 \pm 206,6593)f(n) + (606,4061 \pm 43,6413)f(\epsilon) - \\ - (1,7611 \pm 0,1000)V - (2,3644 \pm 0,5769)E_T + (0,6719 \pm 0,0586)\delta^2 + \\ + (1,8066 \pm 0,1917)V_M \quad (10)$$

N = 8; R = 0,9935; S = 4,3149; F = 1,9653.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,4056; -0,2335; -0,6846; -0,3734; -0,2316; -0,0521.

Аналіз отриманого рівняння свідчать про те, що так як і у випадку даних одержаних за 318 K, параметр E_T не впливає на процес окиснення. Виключення цього параметра з розгляду приводить до зниження R (0,9776) та отримання п'ятипараметрового рівняння:

$$k = 334,6959 - (2922,7095 \pm 377,5305)f(n) + (573,4155 \pm 79,0872)f(\epsilon) - \\ - (1,7753 \pm 0,1842)V + (0,6111 \pm 0,1045)\delta^2 + (1,9968 \pm 0,3429)V_M \quad (11)$$

N = 8; R = 0,9776; S = 7,956; F = 0,5976.

У цьому випадку на процес окиснення не впливає електрофільність реакційного середовища. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних для 323 K розраховані за рівнянням (11), наведено в табл. 4.

Для значень сумарних енергій активації ($E_{ак}$) отримали кореляційне рівняння з невисоким значенням множинного коефіцієнта кореляції R всього 0,8571. Якщо під час розрахунків не враховувати даних, отриманих в хлороформі, то отримаємо

значне зростання множинного коефіцієнта кореляції R до 0,9956 та відповідне рівняння

$$E_{\text{ак}} = 202,1328 - (602,6400 \pm 44,0645)f(n) - (55,0200 \pm 8,6642)f(\varepsilon) - (0,1146 \pm 0,0224)V - (2,5559 \pm 0,1536)E_T + (0,2726 \pm 0,0140)\delta^2 + (0,2988 \pm 0,0360)V_M \quad (12)$$

N = 8; R = 0,9956; S = 1,1282; F = 14,7462.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять -0,3987; -0,1079; 0,3725; -0,0617; 0,1897; -0,0254.

Таблиця 4

Експериментальні та розраховані за рівняннями (9) і (11) значення констант швидкості (k) окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою за різних температур

Table 4

Experimental and calculated in accordance with the equations (9) and (11) the values of rate constants (k) of the quinoline oxidation by peroxydecanoic acid at different temperatures

№ з/п	Розчинник	Температура, К					
		318 К рівняння (9)			323 К (рівняння (11))		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk	$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	8,7000	4,1167	-4,5833	13,3000	5,4960	-7,8040
2	Бензен	50,5000	-27,1784	-77,6784	62,500	-83,7191	-146,2191
3	Оцтова кислота	6,6500	12,4913	5,8413	8,1000	22,0465	13,9465
4	Пропанол-2	8,0800	6,6199	-1,4601	10,9600	4,9155	-6,0445
5	Хлорбензен	25,1800	26,2957	1,1157	31,9600	24,9365	-7,0235
6	Хлороформ	61,4800	61,0530	-0,4270	120,4100	116,5776	-3,8324
7	Бутилацетат	5,3500	7,6469	2,2969	6,5000	11,6095	5,1095
8	Нітробензен	42,7800	43,0464	0,2664	45,3100	52,8809	7,5709
9	Тетрахлорметан	28,2100	25,1595	-3,0505	39,7000	37,7766	-1,9234

Жирним шрифтом розчинники, які виключені у розрахунках

Таблиця 5

Експериментальні та розраховані за рівнянням (13) значення енергії активації процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою

Table 5

Experimental and calculated in accordance with the equation (13) values of energies activations of the quinoline oxidation by peroxydecanoic acid

№ з/п	Розчинник	Е _{ак} рівняння (13) .		
		експеримент	розрахунок	$\Delta E_{\text{ак}}$
1	Ацетон	44,4000	49,3577	4,9577
2	Бензен	42,0000	46,3705	4,3705
3	Оцтова кислота	29,6000	30,0038	0,4038
4	Пропанол-2	63,0000	61,2243	-1,7757
5	Хлорбензен	28,3000	31,1798	2,8798
6	н-Бутилацетат	43,5400	38,9031	-4,6369
7	Нітробензен	32,7900	30,2134	-2,5766
8	Тетрахлорметан	53,9500	50,3273	-3,6227
9	Хлороформ	87,2000	37,6692	-49,5308

Жирним шрифтом розчинники, які виключені у розрахунках

Аналіз кореляційного рівняння засвідчує, що параметри B і V_M не впливають на E_{ak} . Послідовне виключення B та V_M приводить до зменшення R до 0,9790 та 0,9514, відповідно. Під час виключення вищезгаданих параметрів отримали кореляційне рівняння:

$$E_{ak} = 194,7419 - (375,9562 \pm 51,7252)f(n) - (50,2611 \pm 21,5278)f(\epsilon) - (2,7926 \pm 0,4541)E_T + (0,1978 \pm 0,0295)\delta^2 \quad (13)$$

$N = 8$; $R = 0,9514$; $S = 3,7139$; $F = 0,8743$.

Отже, на величину E_{ak} впливають полярильність, поляризованість, електрофільність та структурний фактор δ^2 . Числові значення E_{ak} та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3), $(\Delta E_{ak} = (E_{ak})_{обч} - (E_{ak})_{екс})$ наведено в табл. 5.

ВИСНОВКИ

Окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою відбувається за механізмом, який подібний до процесу окиснення піридину. Кореляційний аналіз засвідчує, що на досліджуваний процес впливають специфічна та неспецифічна сольватація обох компонентів, та структурні чинники реакційного середовища. Запропоновані кореляційні рівняння можуть бути використані для прогнозування кінетичних та енергетичних параметрів для середовищ, для яких немає експериментальних даних.

ЛІТЕРАТУРА

1. Miller V.C., Valentine R.G. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the presence of Aquiter Matherial // Water Reserch. 1995. Vol 29, N 10. P. 2353 – 2359 (DOI: 10.1016/0043-1354(95)00059-T).
2. Thomsen A. Degradation of quinoline by wet oxidation - kinetic aspects and reaction mechanismus // Water Reserch. 1998. Vol. 32. N 1. P. 136–148. (DOI:10.1016/S0043-1354(97)00200-5).
3. Prilezhaeva E.N. Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. (in Russian).
4. Kaur N., Kishore D. Peroxy Acid: Role in Organic Synthesis // Synthetic Commun. 2014. Vol. 44. N6. P. 721–747 (DOI: 10.1080/0397911.2012.74669).
5. Pikh Z., Nebesniy R., Ivasiv V. Pikh A., Vynnytska S. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // Chem. & Chem. Technology 2016. Vol. 10, N 4, P. 401–411 (DOI: 10.23939/chch10.4.401).
6. Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu. V. Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-Containing Compounnds by Peroxyacids // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011, Vol. 85. N 1. P. 45–50 (DOI: 10.1134/S0036024411010079).
7. Antonovskii V.L. Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya. 1972. (in Russian)
8. Naik L.R., Math N.N. Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quinilin// Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2005. Vol. 43. N 10. P. 793–749.
9. Tukhvatullin F.H., Jumbaev A., Hushvaktov H., Absanov A. Raman spectra and intermolecular hydrogen bond in solution of quinoline // Ukr. J. Phys. 2012. Vol. 57. N 8. P. 248–255.
10. Parker W.E., Riccuti C., Ogg C.L., Swern D. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J.Am.Chem.Soc. 1955. Vol. M.M. 77. N 15. P. 4037–4041.

11. *Antonovskii V.L., Buzulanova M.M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya. 1978. (in Russian).
12. *Weisberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A. and Toops E.E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Intersci., 1955, 2nd ed. 520 p. (in Russian).
13. *Gordon F.J. and Ford R.F.* The chemist's Companion, New York: Wiley 1972. 541 p. (in Russian).
14. *Koppel I.A., Palm V.A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London: Plenum. 1972.
15. *Makitra R.G., Turovski A.A., Zaikov E.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution. Utrecht-Boston.: VSP. 2003.
16. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Krivehyuk R., Makitra R.G.* Available from VINITI Moscow 1986. № 628–B86 (in Russian).
17. *Dutka V., Matsyuk M., Matsyuk N., Zastavska G.* Influence of the reaction medium on the rate of oxidation of the quinoline by the peroxydecanoic acid // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2016. Vol. XLIV. P.70–77. (in Ukrainian).
18. *Dutka V.S., Makitra R.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya., Matsyuk N.V.* Effect of solvents on rate of epoxidations of α -pinene and Δ^3 -careen with peroxidecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84. N 2, P. 298–303 (DOI: 10.1134/S107036321402025).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Olena PAL'CHIKOVA², Yuriy DUTKA¹, Iryna NAGORNYAK¹
INFLUENCE OF THE ORGANIC SOLVENTS ON RATE OF OXIDATION OF THE QUINOLINE BY PEROXYDECANIC ACID

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
 Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
 e-mail: vdutka@ukr.net*

²*Physical-Chemistry of Combustible Minerals Department of
 L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
 National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine*

The rate oxidation reaction of quinoline with peroxydecanoic acid in various organic solvents was studied. It has been found effective rate constants (k) and activation energy (E_{ak}) studied process. Between the parameters of the transition state $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ is a linear relationships, indication the presence of countervention effect in our series of experiments. The rate of oxidation and activation energy influence of solvation peroxyacid and quinoline. The reaction medium affects the rate of oxidation. Correlation equations between the rate constants of the reactions in study and the physicochemical parameters of the solvents were proposed. The correlation equation for effective rate constants and the basic physicochemical parameters of solvents at 318 K has the form:

$$k = 110.5112 - (1164.3052 \pm 153.5936)f(n) + (272.4400 \pm 32.1756)f(e) - \\ - (0.8108 \pm 0.0749)B + (0.2857 \pm 0.0425)\delta^2 + (0.8974 \pm 0.1395)V_m \\ N = 8; R = 0.9873; S = 3.2368; F = 1.9458.$$

The polarizability, basicity, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent have effect of oxydation process. The influence of polarization and molar volume on the rate of oxidation of quinoline decay process is negligible. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar.

The correlation equation for effective energies (E_{ak}) of activation rate and the basic physicochemical parameters of solvents has the form:

$$E_{ak} = 194.7419 - (375.9562 \pm 51.7252)f(n) - (50.2611 \pm 21.5278)f(\epsilon) - \\ - (2.7926 \pm 0.4541)E_T + (0.1978 \pm 0.0295)\delta^2; \\ N = 8; R = 0,9514; S = 3.7139; F = 0.8743.$$

The polarizability, polarization, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent have effect of energy of activation process. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxydation process and the physic-chemical parameters of solvents.

Key words: quinoline, oxidation reaction, peroxyacids; rate constant, activation energy; correlation equation; effect of solvent.

Стаття надійшла: 29.05.2019.
Після доопрацювання: 10.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.101>

**Оксана ГЕРЦИК¹, Тетяна ГУЛА¹, Лідія БОЙЧИШИН¹, Мирослава КОВБУЗ¹,
Наталія ПАНДЯК²**

МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ОЛІГОМЕРНИМИ ПОКРИТТЯМИ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Досліджено вплив на електрохімічні властивості модифікації аморфних металевих сплавів на основі Al: $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ гетерофункційними олігопероксидами на основі вінілацетату, 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду. З'ясовано, що олігомерні покриття змінюють електрохімічні характеристики аморфних сплавів на основі алюмінію.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, алюміній, корозійна тривкість, олігомерні покриття.

Зацікавлення аморфними металевими сплавами, особливо на основі алюмінію, постійно зростає [1]. Однак для застосування АМС у космічній, авіаційній та інших галузях техніки треба поєднати екстремально високу міцність, пластичність, а також корозійну тривкість. Відомо [2], що легуючі добавки збільшують тривкість до локальної корозії завдяки утворенню пасивуючої плівки з ліпшими захисними характеристиками, що змінюють кінетику розчинення поверхні, а також зменшують здатність пітингів швидко розчинятися.

Тому комплексне вивчення хімічної активності аморфних сплавів на основі Al визначає доцільність їхнього використання в різних галузях, є актуальною науковою та прикладною проблемою. З іншого боку, утворення на поверхні АМС полімерних плівок (захист поверхні й адсорбція медпрепаратів) у водних розчинах різного складу можна використати як модифікацію аморфних металевих сплавів і задавати необхідні їм фізико-хімічні властивості [3–5].

Поверхні, модифіковані полімерами, можна застосовувати в нанотехнології та використовувати для виявлення білків, біологічного маркування або діагностики пухлинних клітин [6].

Особливе зацікавлення становить використання гетерофункційних олігопероксидів, які характеризуються низькотемпературним радикалоутворенням, що може бути використане для модифікування поверхонь аморфних матеріалів, виробів з яких часто використовують у екстремальних умовах і медицині [7]. Тому олігопер-

оксидні полімерні плівки – це захисні інертні ізолюючі покриття, але також і функціональні плівки, придатні для іммобілізації біологічно-активних речовин [8].

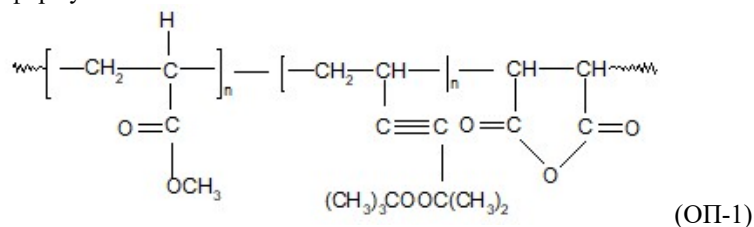
Однак систему метал-покриття-електроліт варто розглядати як електрохімічно активну систему, яка має специфічні властивості, пов'язані з наявністю на поверхні металу плівки полімерного покриття, що змінює характер дифузії реагуючих речовин і кінетику електрохімічних реакцій. Така система може описуватись стаціонарними потенціалами, поляризаційними характеристиками, омичним опором, ємністю та швидкістю дифузії. Поверхневі властивості визначаються сумою фізико-хімічних властивостей, які можна звести до чотирьох головних характеристик: електрохімічні й ізоляційні властивості покриттів; здатність плівок сповільнювати дифузію та переносити корозійні агенти до металевих поверхонь; здатність покриттів, які містять плівкоутворювальний фрагмент або інгібітор, пасивувати або електрохімічно захищати метал; адгезійні та механічні властивості покриттів.

Швидке розчинення металу зумовлює високу концентрацію катіонів, що є причиною від'ємного електродного потенціалу в зоні руйнування. На противагу, на полімерзахищеній ділянці процес розчинення інгібований, електрод заряджений додатно і виникає дифузійний шар. Для активної корозії металу потрібна наявність молекул води і окисену [9–11].

Внаслідок поверхневих рухів макромолекул олігопероксидів, які виявляють високу міжмолекулярну спорідненість і здатні утворювати надмолекулярні структури, на поверхні металу можуть виникати незахищені адсорбційними шарами островки з відкритим доступом для агресивних іонів. Це і зумовлює втрату захисних властивостей плівок олігопероксидів, внаслідок слабшої спорідненості «полімер-метал» за рахунок елементного складу поверхні металу та вищого ступеня структурного впорядкування. Крім того, молекули води та кисню доволі легко дифундують через олігомерний шар, який містить у структурі гідрофільні групи і помітно набрякає [12].

Досліджено аморфні металеві сплави на основі алюмінію у вигляді стрічок наступного складу $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, які одержували методом швидкого загартування (10^6 K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною 1–2 см і товщиною 25 мкм. Для одержаних таким способом аморфних металевих стрічок розрізняють контактну (κ) та зовнішню (з) поверхні, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплави виготовлені та передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Для модифікації поверхні використано 1% водно-аміачні розчини гетерофункційного олігомеру на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА = 1:1:1 загальною формулою:



З метою модифікації поверхні аморфних сплавів на основі Al, електрохімічні дослідження проводили у 1 % водно-аміачних розчинах гетерофункціонального олігомеру.

Методом циклічної вольтамперометрії визначено електрохімічні параметри корозії зразків АМС у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1. За результатами оцінки тривкості АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ (рис. 1, табл. 1) в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 для контактної поверхні простежується в цілому незначний зсув потенціалів корозії в катодну сторону та зростання струмів корозії.

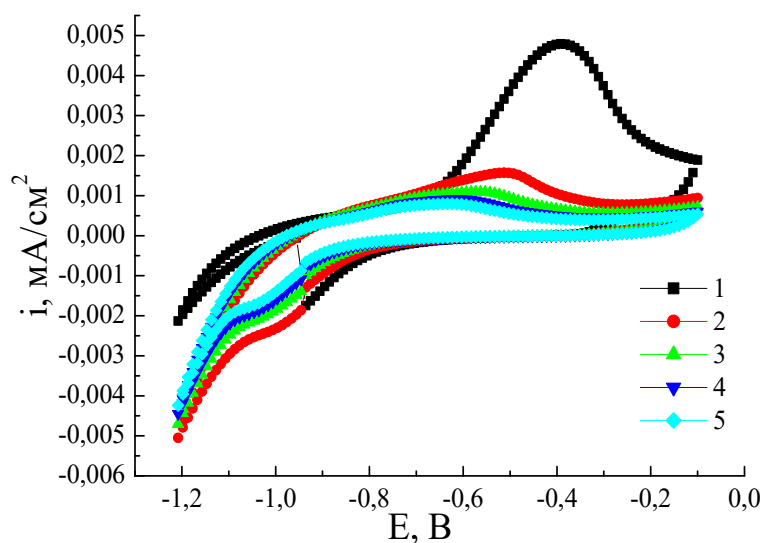


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 1. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 1

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 1

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
2	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
3	-0,96	$2,28 \cdot 10^{-6}$	16	30	9,20
4	-0,97	$2,59 \cdot 10^{-6}$	35	21	12,26
5	-0,98	$7,36 \cdot 10^{-6}$	12	11	7,58

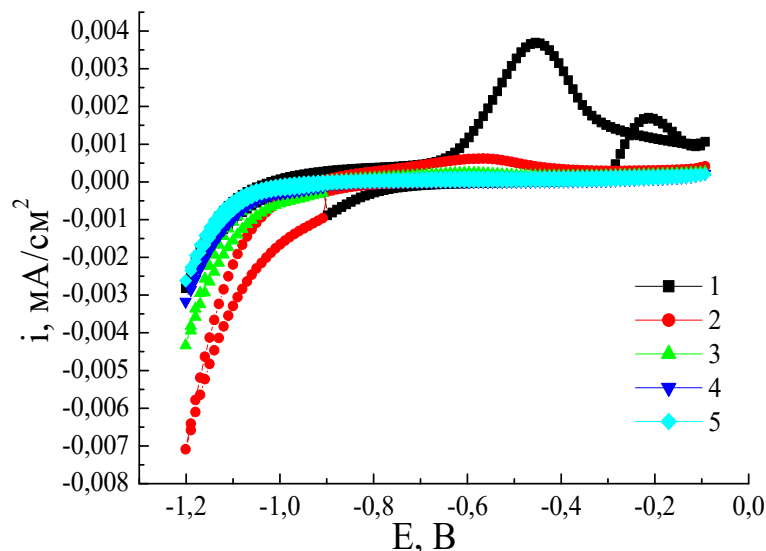


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 2. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 2

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-1,02	$2,84 \cdot 10^{-7}$	8	9	11,8
2	-0,92	$1,65 \cdot 10^{-7}$	7	8	14,1
3	-0,92	$5,05 \cdot 10^{-7}$	16	32	45,6
4	-0,93	$5,49 \cdot 10^{-8}$	8	8	51,2
5	-0,94	$1,64 \cdot 10^{-7}$	12	22	70,3

У випадку зразка АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, простежуємо (рис. 2, табл. 2) зсув потенціалів корозії в анодну ділянку, що свідчить про підвищення корозійної тривкості, значення струмів корозії у цьому випадку зменшуються.

Аналогічні дослідження було проведено для АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$. За результатами оцінки тривкості АМС в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1, для цього зразка, як і для попереднього, простежуємо (рис. 3, табл. 3) зсув потенціалів корозії в анодну ділянку та зменшенням струмів корозії, що свідчить про спорідненість олігопероксиду цього складу до поверхні АМС.

Під час дослідження електрохімічних параметрів корозії зразка АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 методом циклічної вольтамперометрії було з'ясовано (рис. 4, табл. 4), що для контактної поверхні стрічки простежується зсув потенціалів корозії в катодну ділянку, у цьому випадку струми корозії та опір поляризації залишаються, практично, незмінними, що свідчить про невисоку спорідненість олігопероксиду цього складу до поверхні АМС.

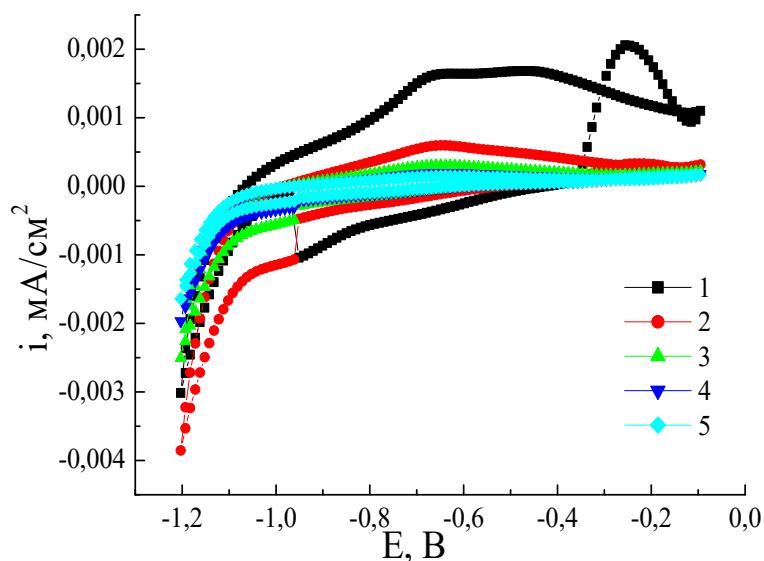


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1-5 номер циклу).

Fig. 3. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1-5 cycle number).

Таблиця 3

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 3

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-1,07	$2,11 \cdot 10^{-6}$	26	17	9,1
2	-0,98	$3,30 \cdot 10^{-7}$	12	11	18,3
3	-0,97	$2,84 \cdot 10^{-7}$	13	20	39,6
4	-0,96	$7,63 \cdot 10^{-8}$	10	9	52,6
5	-0,96	$2,47 \cdot 10^{-7}$	18	37	119,9

У випадку аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ методом циклічної вольтамперометрії виявили (рис. 5, табл. 5), що при контакті з 1 % водно-аміачним розчином ОП-1, не простежується зміни потенціалів корозії та струмів корозії, опір поляризації зростає. Отже, 1 % водно-аміачний розчин ОП-1 недостатньо сприяє захисту поверхні АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$.

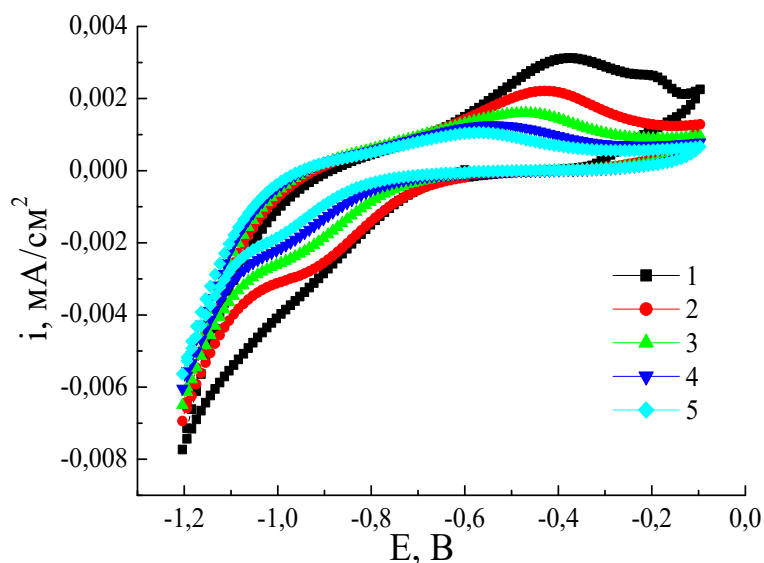


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 4. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 4

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 4

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,89	$1,95 \cdot 10^{-6}$	16	29	10,2
2	-0,92	$8,85 \cdot 10^{-7}$	11	13	6,6
3	-0,94	$1,73 \cdot 10^{-6}$	23	15	8,7
4	-0,94	$8,99 \cdot 10^{-7}$	17	11	8,8
5	-0,95	$1,57 \cdot 10^{-6}$	15	26	10,8

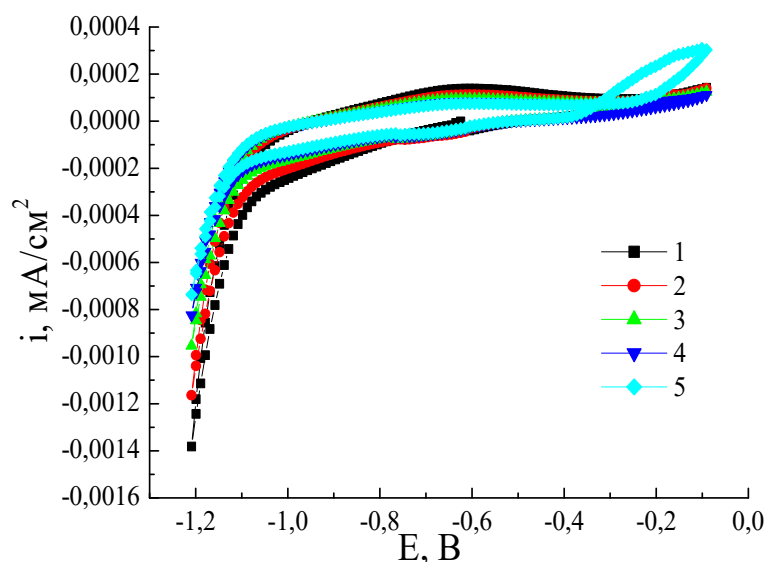


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 5. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 5

Електрохімічні параметри корозії АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 5

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,94	$1,87 \cdot 10^{-7}$	16	27	102,3
2	-0,94	$2,10 \cdot 10^{-7}$	37	21	157,6
3	-0,94	$1,65 \cdot 10^{-7}$	35	20	184,7
4	-0,94	$4,58 \cdot 10^{-9}$	5	5	270,6
5	-0,93	$1,44 \cdot 10^{-7}$	43	22	279,1

Отже, на підставі порівняння електрохімічних параметрів зразків сплавів (рис. 6, табл. 6) бачимо, що за значеннями потенціалів корозії більш стійкими є АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ та $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, яким відповідають додатніші значення потенціалів корозії.

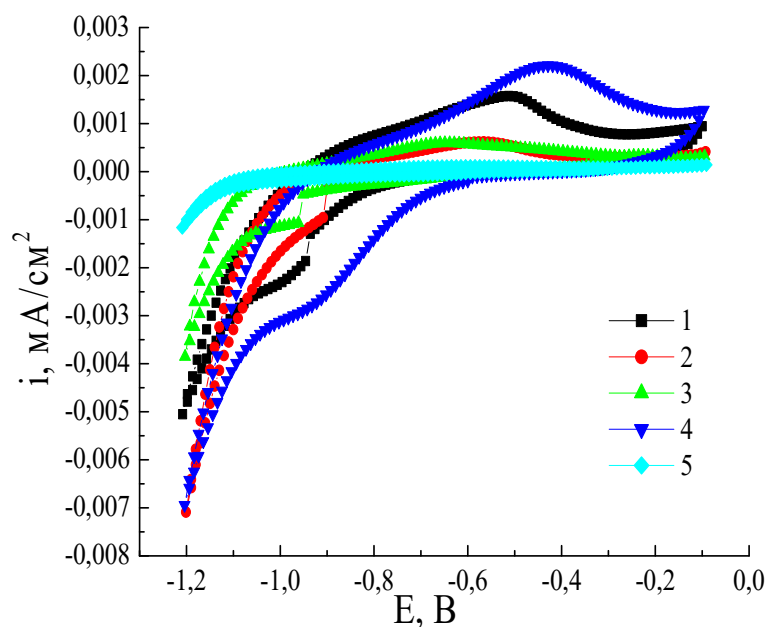


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми аморфних сплавів: 1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (2 цикл сканування потенціалу).

Fig. 6. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloys: 1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (2nd cycle).

Таблиця 6

Електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів на основі Al у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (2-й цикл сканування потенціалу)

Table 6

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloys based on Al in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (2nd cycle)

Зразок	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{МВ}$	$b_{\text{а}}, \text{МВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,92	$1,65 \cdot 10^{-7}$	7	8	14,1
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$	-0,98	$3,30 \cdot 10^{-7}$	12	11	18,3
$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,92	$8,85 \cdot 10^{-7}$	11	13	6,6
$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$	-0,94	$2,10 \cdot 10^{-7}$	37	21	157,6

На підставі експериментальних результатів, зокрема струму та потенціалу корозії, визначено такі ряди аморфних сплавів зі зменшення корозійної тривкості:

за струмом корозії:

$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$.

за потенціалом корозії:

$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}, \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, які підтвердили найвищу тривкість зразка $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

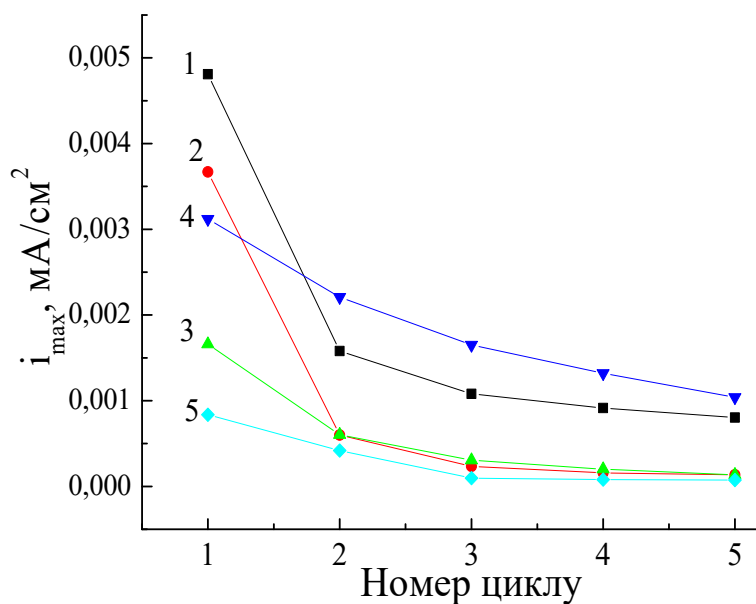


Рис. 7. Залежність висоти піка при потенціалі (-0,75 – -0,25 В) від номера циклу:
1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$;
5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1.

Fig. 7. Dependence of peak height at potential (-0.75 - -0.25 V) from cycle number:
1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$;
5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1 % aqueous ammonia solution of OP-1.

Дослідження вихідних зразків сплавів в агресивному середовищі амоній гідроксиду виявило зниження їхньої корозійної тривкості. Найменш корозійно-тривким за таких умов виявився сплав $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, для якого визначено також збільшення значень b_a та b_k , які характеризують швидкість розчинення поверхні. Оцінка спорідненості олігомерних покриттів до поверхонь стрічки, особливо контактної, також вирізняла сплави з додатком Fe.

На циклічних вольтамперограмах усіх досліджуваних сплавів у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 простежується зростання струмів (піків) за потенціалів (-0,75 – -0,25 В) (рис. 1–6). Під час контакту з розчином і циклічним скануванням потенціалу, висота цього піка знижується у випадку усіх зразків (рис. 7). Найбільша зміна простежується у випадку $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ та $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

Отже, на підставі комплексного дослідження модифікації поверхонь аморфних сплавів олігомерними покриттями з'ясовано, що ефективність формування та властивості утворених поверхневих шарів суттєво залежать від елементного складу сплаву, зокрема, наявності Fe.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mat. Sci.* 1998. Vol. 43. Is. 5. P. 365–520 ([https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00055-X)).
2. *Tian N., Ohnuma M., Hono K.* Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of Al₈₈Gd₆Er₂Ni₄ metallic glass // *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53. Is. 6. P. 681–685 (<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.025>).
3. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kostruba A.M., Mitina N.E., Boichyshyn L.M.* Features of Forming Superficial Layers of Oligoperoxides on Glass Surfaces // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. Vol. 1. Is. 4. P. 431–435 (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.15407/hftp>).
4. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Bednarska L.M.* Electrochemistry of oligoperoxide films on the surface of amorphous metallic alloys // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2008. Vol. 6. Is. 4. P. 1199–1205 (in Ukrainian).
5. *Xhanari K., Finšgar M.* Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review // *Arabian J. Chem.* 2016. In Press. P. 1–18 (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>).
6. *Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N., Rayevska K., Hertsyk K.* Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafted polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.* 2008. Vol. 6. Is. 3. P. 454–461 (<https://doi.org/10.2478/s11534-008-0097-y>).
7. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Bednarska L.M., Pereverzeva T.H.* Optimization of the method of formation anticorrosion coatings on the surface of amorphous alloys based on cobalt // *Visnyk NTU "KhPI"*. 2008. Vol. 32. P. 50–54 (in Ukrainian).
8. *Hertsyk O.M., Pereverzeva T.H., Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Pandyak N.L.* Influence of heat treatment and oligomeric coatings on the corrosion resistance of amorphous alloys based on aluminum // *Mat. Sci.* 2019. Vol. 54. Is. 4. P. 526–534 (<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00213-2>).
9. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Kotur B.Ya.* Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure // *Mat. Sci.* 2013. Vol. 48. Is. 4. P. 555–559. (<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9537-y>)
10. *Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Kotur B.Y., Nosenko V.K.* Electrochemical corrosion of the Al₈₇(Y, Dy)₅Ni₈ amorphous alloys // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2012. Vol. 34. Is. 11. P. 1585–1593 (in Ukrainian).
11. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kotur B.Y., Nosenko V.K.* Electrodes based on amorphous metallic aluminum alloys in the reactions of hydrogen release // *Mat. Sci.* 2016. Vol. 51. Is. 4. P. 548–554. (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9874-8>)
12. *Kovbuz M., Hertsyk O., Bednarska L., Kotur B.* Formation of oligomeric coatings on the surface of cobalt amorphous alloys // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2008. Vol. 21. P. 133–149 (in Ukrainian).

SUMMARY

Oksana HERTSYK¹, Tetiana HULA¹, Lidiya BOICHYSHYN¹, Myroslava KOVBUZ¹, Nataliia PANDIAK²

**MODIFICATION OF AMORPHOUS ALLOYS BASED ON ALUMINUM
BY OLIGOMERIC COATINGS**

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

²*Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine*

The influence of modification on the electrochemical properties of the amorphous metallic alloys based on Al: $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ by heterofunctional oligoperoxides based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydridehas (OP-1) have been investigated by cyclic voltammetry.

According to experimental results of voltammetry studies – corrosion current and potential, in order of reducing corrosion resistance the following series of amorphous alloys have been established:

- by corrosion current:

$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$.

- by corrosion potential:

$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$.

They confirmed the highest durability of the $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ sample.

At cyclic voltammograms of all investigated alloys in 1% aqueous-ammonia solution of OP-1 it is observed the increasing of currents (peaks) at potentials range (-0.75 ÷ -0.25 V). At the contact with the solution and cyclic scanning of the potential, the height of such peak is decreasing for all samples. The largest change is observed in case of $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ and $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

Investigation of initial samples of alloys in an aggressive medium of ammonium hydroxide showed a decrease in their corrosion resistance. The least corrosion-resistant under the given conditions was an alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, for which there was also an increase in the values b_a and b_c , which characterize the surface dissolution rate. The assessment of the relationship of oligomeric coatings to the surfaces of the tape, especially the contact side, also highlighted alloys with the Fe addition.

Thus, based on a comprehensive investigation of the modification of amorphous alloys surfaces with oligomeric coatings, it has been found that the formation and properties of formed surface layers are significantly dependent on the elemental composition of the alloy, in particular, the presence of Fe.

Keywords: amorphous metallic alloy, aluminum, corrosion resistance, oligomeric coatings.

Стаття надійшла: 20.06.2019.

Після доопрацювання: 15.07.2019.

Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.112>

**Ярослав КОВАЛИШИН¹, Іванна ТЕРЕНЯК¹, Михайло ГОНЧАР²,
Олександр РЕШЕТНЯК¹, Іван САЛДАН¹**

ОКИСНЕННЯ АЛЬДЕГІДІВ НА ПАН–ВНТ-ЕЛЕКТРОДІ ДЕКОРОВАНОМУ ДРІБНОДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ ПЛАТИНИ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com

²Інститут біології клітини НАН України,
вул. Драгоманова 14-16, 79005 Львів, Україна

Досліджено електрохімічний процес окиснення ряду альдегідів і мурашиної кислоти за різних значень потенціалу робочого електрода покритого композитом пАН–мВНТ–Pt. Вихідні ВНТ модифікували шляхом обробки паранітрофенілдіазоній тетрафторборатом у присутності відновника і наступним відновленням паранітрофенільних груп до параамінофенільних. Композит поліаніліну з модифікованими ВНТ синтезували хімічним методом. Електрохімічне осадження дрібнодисперсної платини проводили за двоелектродною схемою на електроді, покритому шаром пАН–мВНТ. Для хроноамперометричних досліджень використано триелектродну схему з робочим графітовим електродом, покритим композитом пАН–мВНТ–Pt, допоміжним – платиновим, порівняння – насиченим хлорсрібним електродом. Дослідження проводили у 0,067 М водному розчині дигідрофосфату натрію та фосфатної кислоти з рН=3. Потенціали робочого електрода становили +0,5 В; +0,4 В; +0,3 В; +0,2 В; +0,1 В; 0,0 В; -0,1 В.

Порівняння чутливостей процесів окиснення альдегідів виявило, що альдегіди окиснюються зі співмірними швидкостями в області потенціалів від -0,1 В до +0,3 В. За вищих потенціалів швидкість окиснення ацетальдегіду та пропаналь різко зменшується. Чутливість відклику на пропаналь децю нижча, ніж у випадку ФА та АА. За вищих потенціалів +0,4 В та +0,5 В чутливість сенсора істотно знижується, хоча не відбувається ніяких електрохімічних процесів, які б могли перешкоджати процесу окиснення альдегідів. Варто зазначити про особливий характер окиснення МК – за потенціалів вищих +0,1 В чутливість відклику досліджуваного електрода на додані кількості субстрату досить мала. А зі зменшенням потенціалу від 0,0 В до -0,1 В чутливість відклику зростає.

Ключові слова: поліанілін, вуглецеві нанотрубки, хроноамперометрія, формальдегід, ацетальдегід, пропаналь, мурашина кислота.

Будь-яке хімічне перетворення супроводжується змінами кількостей речовин: зменшенням кількостей реагентів і нагромадженням продуктів. За величинами зміни концентрацій компонентів хімічної системи можна визначати її динамічні

властивості, механізм перебігу процесу, розраховувати кінетичні параметри реакції. Сенсор – це пристрій, який вибірково реагує на певні хімічні з'єднання (чи групу з'єднань) завдяки взаємодії визначуваного з'єднання з розпізнаваючим елементом чутливого шару і перетворює результат реакції в сигнал з допомогою трансдюсера. Очевидно, що сенсори мають високі шанси стати важливою і невід'ємною частиною нових мікроаналітичних систем, завдяки унікальним властивостям: мініатюрності, експресності аналізу, селективності. Серед можливих галузей застосування сенсорів варто виділити такі: клінічна діагностика, контроль на виробництві, охорона навколишнього середовища [1]. Важливою проблемою є виявлення альдегідів, які шкідливі для здоров'я людини, проте широко їх використовують для виробництва полімерів, барвників, фармацевтичних препаратів та ін.

Поліанілін (пАн) і його похідні (поліаміноарени) вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів внаслідок високої стабільності, досить низької собівартості та різноманітності електронних та оптичних властивостей. Тому саме ці електропровідні полімери становлять великий інтерес для отримання функціональних композитів [2]. Інтерес до застосування пАн в сенсорах зумовлений передусім тим, що він є ефективним медіатором перенесення електрона в окисно-відновних хімічних і ферментативних реакціях. Добрі адсорбційні властивості пАн, електропровідність і досить висока швидкість перенесення заряду забезпечують підвищення чутливості сенсорів. З часу відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ), вони стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки особливим структурним, електронним, механічним, оптичним і потенційним прикладним можливостям у нанотехнологіях. Висока провідність, велика питома поверхня, придатність до модифікації бічних стінок та біосумісність робить їх ідеальними матеріалами у конструюванні електрохімічних сенсорів [3]. Дрібнодисперсні частинки Pt володіють унікальними електрокаталітичними властивостями [4], тому в сенсоріці їх часто використовують у композитних матеріалах, де вони сприяють пониженню межі виявлення та підвищенню чутливості визначення субстратів.

Мета нашої праці – дослідити електрохімічний процес окиснення ряду альдегідів і мурашиної кислоти за різних значень потенціалу робочого електрода покритого композитом пАн–мВНТ–Pt.

Для досліджень використовували анілін (Ан) $C_6H_5NH_2$ (х.ч.) виробництва "Aldrich". Вуглецеві нанотрубки – багатостінні, зовнішній діаметр 10–40 нм, питома поверхня 200–400 m^2/g виробництва ООО "ТМ Спецмаш" м. Київ. ВНТ синтезовано методом хімічного осадження з парової фази на поверхні каталізатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

Вихідні ВНТ модифікували, обробляючи паранітрофенілдіазоній тетрафторборатом у присутності відновника (гіпофосфіту натрію) і наступним відновленням паранітрофенільних груп до параамінофенільних (кип'ятіння протягом 4 год в 35 % HCl, додаючи металічний цинк). Отримані модифіковані ВНТ (мВНТ) використано для синтезу композита поліаніліну з вуглецевими нанотрубками, який виконували хімічним методом. Композити пАн з модифікованими ВНТ мають ліпші електрохімічні властивості (електрохімічна ємність, провідність) порівняно з композитами, в яких використовують немодифіковані ВНТ [5, 6]. Початково готували суміш Ан з мВНТ (вміст ВНТ становив 20 % від загальної маси вихідної суміші Ан з мВНТ) у розчині HCl. Синтез проводили з розчину, що містив 1,95 М аніліну, 2,93 М хлоридної кислоти та відповідну кількість мВНТ. Вихідну суміш

піддавали ультразвуковій обробці протягом 3 хвилин, після чого додавали 1,25-кратний (щодо кількості аніліну) надлишок пероксодисульфату натрію. Отриманий композит відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували. Такий композит має добрі електрохімічні властивості та розвинену поверхню [6].

На графітовий електрод наносили 1 мг композита пАн-мВНТ. Далі на поверхню крапували 10 мкл ацетону, 10 мкл розчину 1 % нітроцелюлози в ацетоні та знову додавали 10 мкл ацетону, після чого сушили на повітрі.

Електрохімічне осадження дрібнодисперсної платини проводили за двоелектродною схемою на електроді, покритому шаром пАн-мВНТ, допоміжним електродом слугувала Pt пластинка. На електрод крапували 20 мкл розчину, що містив 2 мас. % H_2PtCl_6 та 0,1 % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Розчин такого складу використовується при осадженні платинової черні з розмірами частинок 20–40 мкм, при цьому на два електроди подається напруга 4 В і періодично поляризація електродів по чергово змінюється [7]. Ми виконували осадження металевої платини за допомогою методу циклічної вольтамперометрії, скануючи потенціал у межах від $-2,50$ В до $+1,00$ В. Таким чином зменшувався час перебігу побічних процесів виділення водню при катодній поляризації електрода та кисню – при анодній і усувалась небезпека руйнування композитного покриття під дією великої кількості газоподібних продуктів. Швидкість розгортки потенціалу була рівна 50 мВ/с. Перед використанням електрод, покритий композитом пАн-мВНТ-Pt, промивали дистильованою водою.

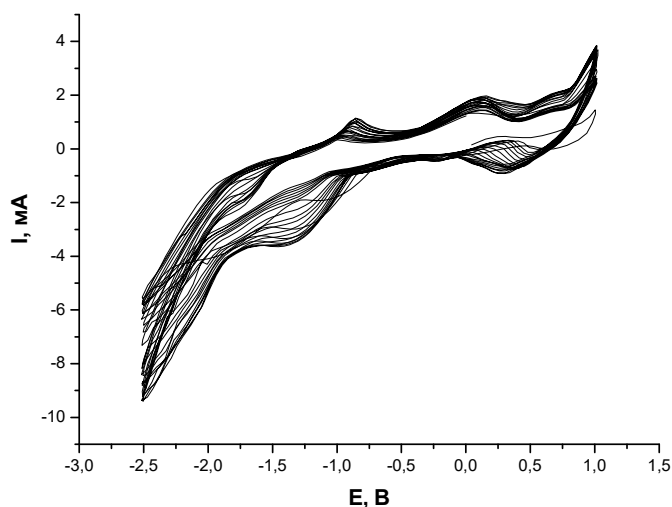


Рис. 1. ЦВА графітового електрода покритого композитом пАн-мВНТ у водному розчині, що містив 2 мас. % H_2PtCl_6 та 0,1 мас. % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 1. CVA of a graphite electrode coated with a composite of pAn-mCNT in an aqueous solution containing 2 wt. % H_2PtCl_6 and 0,1 wt. % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

На одержаній ЦВА-кривій спостерігаємо ряд піків, які відповідають процесам окиснення та відновлення.

Процеси, які відбуваються в області потенціалів $-0,3$ В – $+1,0$ В, відповідають редокс-перетворенням поліаніліну. За нижчих потенціалів, а саме за потенціалів близько $-0,8$ В та $-1,3$ В, які, очевидно, відповідають процесам виділення Pb та Pt, спостерігаються піки відновлення.

За потенціалів нижчих $-1,6$ В спостерігається різке зростання катодних струмів. В цій області потенціалів відбувається виділення газоподібного водню. У повторних скануваннях потенціалу струми виділення водню поступово зростають. Це можна пояснити тим, що в ході процесу збільшується кількість осажденої Pt, тобто зростає ефективна площа поверхні, на якій виділяється водень.

Хроноамперометричні дослідження проводили у $1/15$ М водному розчині дигідрофосфату натрію, в який прикрапували фосфатну кислоту до досягнення рН=3. Об'єм розчину становив 25 мл. Для досліджень використано триелектродну схему з робочим графітовим електродом, покритим композитом пАН-мВНТ-Pt, допоміжним – платиновим, порівняння – насиченим хлорсрібним електродом. Вибрали потенціали $+0,5$ В; $+0,4$ В; $+0,3$ В; $+0,2$ В; $+0,1$ В; $0,0$ В; $-0,1$ В [8]. Чутливість відклику визначали як тангенс кута нахилу лінійної ділянки залежності струму відклику від концентрації субстрату.

Приклад результатів хроноамперометричних досліджень відклику величини струму окиснення на додані кількості формальдегіду (ФА) за потенціалу $+0,2$ В зображено на рис. 2.

У дослідженому діапазоні потенціалів відбувається окиснення формальдегіду. Зі зміною потенціалів від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику спочатку дещо зростає, а далі поступово зменшується. Найбільші чутливості та струми окиснення формальдегіду спостерігаються в області потенціалів від $-0,1$ В до $+0,2$ В. Лінійний діапазон кривої відклику (залежності струму окиснення від концентрації субстрату) найширший у діапазоні потенціалів від $+0,1$ В до $+0,5$ В (див. табл.). Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $+0,1$ В до $+0,2$ В.

Залежність чутливості від потенціалу робочого електрода для процесу окиснення ФА зображено на рис. 3.

Проведено аналогічні хроноамперометричні дослідження залежності сили струму окиснення від доданих кількостей ацетальдегіду (АА), пропаналю (ПА) та мурашиної кислоти (МК).

Залежність чутливості процесу окиснення АА від потенціалу робочого електрода показано на рис. 4.

Процес окиснення ацетальдегіду відбувається в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. При потенціалах $+0,5$ В та $+0,4$ В процес окиснення не відбувається. Зі зміною потенціалу від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику спочатку дещо зростає, а далі поступово зменшується до нуля. Найбільші чутливості і струми окиснення ацетальдегіду простежуються в області потенціалів від $0,0$ В до $+0,3$ В. Лінійний діапазон залежності струму окиснення від концентрації субстрату (див. табл.) для ацетальдегіду є вузьким, і слабо змінюється в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $0,0$ В до $+0,3$ В.

Залежність чутливості від потенціалу робочого електрода для процесу окиснення ПА зображено на рис. 5.

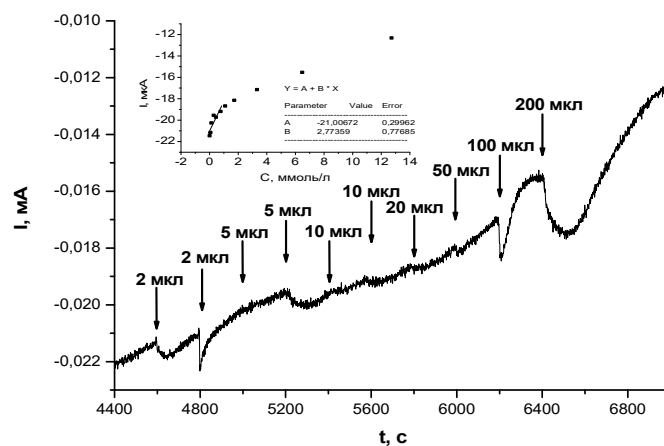


Рис. 2. Хроноамперометричний відклик графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості формальдегіду (цифрами над стрілками позначено об'єм в мкл доданого 0,8 М розчину ФА) у кислому розчині (рН=3). Потенціал робочого електрода +0,2 В щодо насиченого хлорсрібного. На вставці подано залежність струму окиснення від концентрації ФА.

Fig. 2. Chronoamperometric response of the graphite electrode coated with pAn-mCNT-Pt composite with added amounts of formaldehyde (figures above the arrows indicate the volume in μl of 0.8 M solution of FA) in acid solution (pH = 3). Potential of the working electrode + 0.2 V relative to saturated chlorine silver. The insert shows the dependence of oxidation current on the concentration of FA.

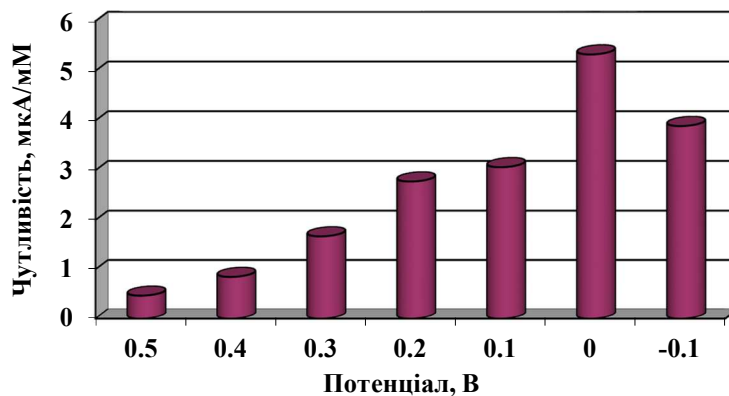


Рис. 3. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості ФА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 3. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of formaldehyde at different potentials of the working electrode.

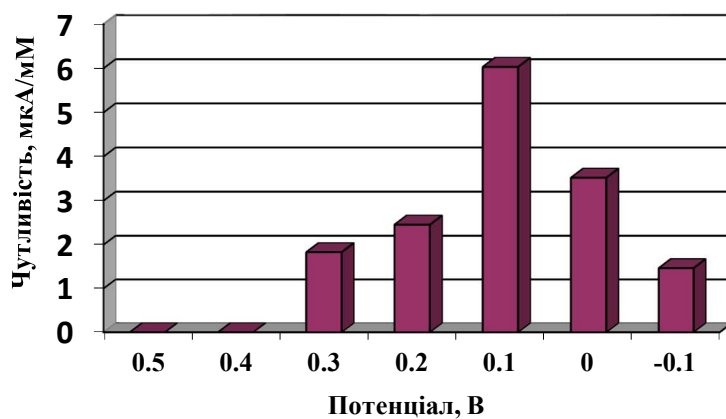


Рис. 4. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рt на додані кількості АА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 4. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of acetaldehyde at different potentials of the working electrode.

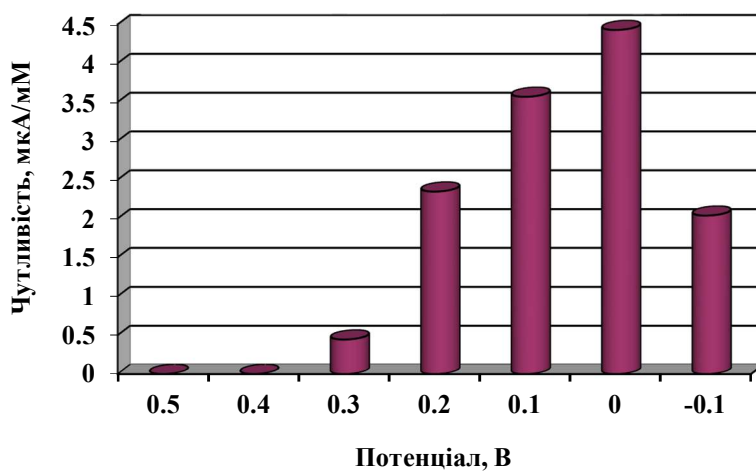


Рис. 5. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рt на додані кількості ПА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 5. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of propionaldehyde at different potentials of the working electrode.

Процес окиснення пропаналю спостерігається в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. При потенціалах $+0,5$ В та $+0,4$ В окиснення не відбувається. Найбільші чутливості і струми окиснення пропаналю простежуються в області потенціалів

від $-0,1$ В до $+0,2$ В. Лінійний діапазон залежності струму окиснення від концентрації субстрату найширший при потенціалах $-0,1$ В, $+0,2$ В та $+0,3$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $-0,1$ В до $+0,2$ В.

Мурашину кислоту можна розглядати як похідне формальдегіду і вона виявляє властивості альдегідів. Крім того, вона є проміжним продуктом окиснення формальдегіду. Тому також досліджували відклик сконструйованого електрода на додані кількості МК. Залежність чутливості процесу окиснення МК від потенціалу робочого електрода зображено на рис. 6.

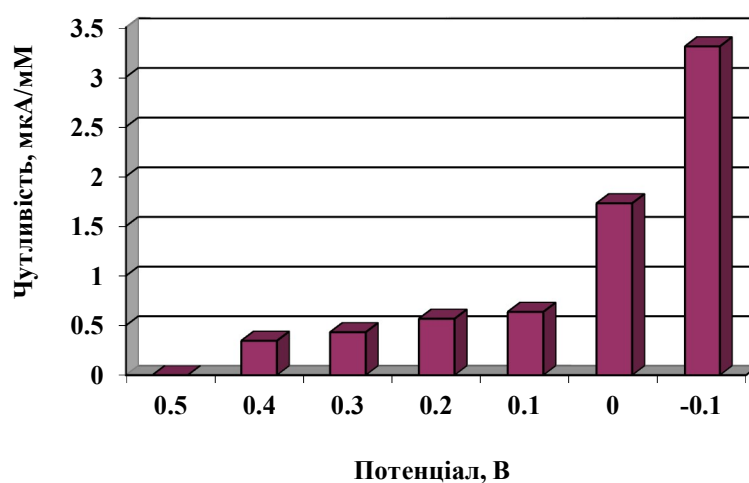


Рис. 6. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості МК при різних потенціалах робочого електрода.

Fig. 6. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of formic acid at different potentials of the working electrode.

Таблиця

Лінійний діапазон відклику на додані кількості субстратів

Table

Linear range response on added amounts of substrates

Потенціал, В	Лінійний діапазон, М			
	ФА	АА	ПА	МК
+0,5	0,0 – 0,0064	–	–	–
+0,4	0,0 – 0,0034	–	–	0,0 – 0,0032
+0,3	0,00011 – 0,0032	0,0 – 0,0002	0,0001 – 0,0021	0,0 – 0,0033
+0,2	0,0 – 0,0011	0,0 – 0,0004	0,0005 – 0,0017	0,0 – 0,0012
+0,1	0,0 – 0,0036	0,0 – 0,0004	0,0 – 0,0008	0,0 – 0,0065
0,0	0,0 – 0,0004	0,0 – 0,0002	0,0 – 0,0005	0,0 – 0,0019
-0,1	0,0 – 0,0008	0,0 – 0,0003	0,0 – 0,0012	0,0 – 0,0013

Процес окиснення мурашиної кислоти відбувається в доволі широкому діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,4$ В. Зі зміною потенціалів від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику поступово зменшується до нуля. Найбільші чутливості і струми окиснення мурашиної кислоти спостерігаються при потенціалах $-0,1$ В та $0,0$ В. При потенціалах вище $+0,1$ В чутливість відклику досить мала. Лінійний діапазон кривої відклику найширший в області потенціалів від $+0,1$ В до $+0,4$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $-0,1$ В до $0,0$ В.

Порівняння чутливостей процесів окиснення альдегідів виявляє, що альдегіди окиснюються зі сумірними швидкостями в області потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. За вищих потенціалів швидкість окиснення ацетальдегіду та пропаналю різко зменшується.

Цей факт можна використати для роздільного виявлення формальдегіду й ацетальдегіду або формальдегіду та пропаналю. Наприклад, при роботі в області потенціалів нижчих $+0,3$ В хемосенсор на базі синтезованого композиту даватиме сумарний відклик на ФА та АА, а при потенціалах вище $+0,3$ В лише на ФА. Чутливість відклику на пропаналь дещо нижча, ніж у випадку ФА та АА. Цей факт можна пояснити тим, що зі збільшенням розмірів молекул альдегідів зменшуватиметься їхня швидкість дифузії до поверхні електрода. У підсумку процес окиснення відбувається повільніше.

Згідно з літературними даними, в області потенціалів від $+0,3$ В до $0,0$ В відбувається перехід емеральдинової форми пАН в лейкоемеральдин і навпаки [2], тому можна припустити, що висока ефективність окиснення альдегідів у цьому діапазоні потенціалів буде зумовлена участю пАН як медіатора у процесі окиснення альдегіду.

При вищих потенціалах $+0,4$ В та $+0,5$ В чутливість сенсора знижується, хоча не відбувається ніяких електрохімічних процесів, які б могли перешкоджати процесу окиснення альдегідів. Очевидно, що це пов'язано з неможливістю перебігу редокс процесів пАН у цьому діапазоні потенціалів. При потенціалах нижчих 0 В зменшується чутливість відклику. Це можна пояснити відсутністю редокс процесів пАН і переходом його в непровідну лейкоемеральдинову форму та малою швидкістю окиснення альдегідів внаслідок низького потенціалу електрода.

Варто зазначити про особливий характер окиснення мурашиної кислоти. Оскільки при потенціалах вищих $+0,1$ В чутливість відклику досліджуваного електрода на додані кількості субстрату досить мала. А зі зменшенням потенціалу від $0,0$ В до $-0,1$ В чутливість відклику збільшується.

Така легкість окиснення МК може бути пов'язана з можливістю взаємодії кислоти та поліаніліну. ПАн у формі емеральдинової основи здатний взаємодіяти з кислотами, утворюючи сіль емеральдину, переходячи в провідний стан. Аніон кислоти у цьому випадку є йоном-допантом, який утворює йонні зв'язки з полімером. Перебіг такого процесу можливо полегшує процеси електронного перенесення між молекулами МК та електродною поверхнею, що відображається у великій швидкості окиснення субстрату за низьких значень потенціалу.

Наведені у цій статті результати досліджень отримали за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф "Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями", № держреєстрації: 0117U001235).

ЛІТЕРАТУРА

1. Chemical and biological sensors / B. Eggins. Moscow. 2005. 366 p. (in Russian).
2. *Yatsyshyn M. M., Kovalchuk E. P.* Polyaniline: Chemical synthesis, mechanism of synthesis, structure and properties, doping // *Pratsi NTSh*. 2008. Vol. 21. P. 87–102 (in Ukrainian).
3. *Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M.* Chemistry of Carbon Nanotubes // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. P. 1105–1136 (<https://doi.org/10.1021/cr050569o>).
4. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals // *Synthetic Metals*. 2015. P. 31–56 (<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.synthmet.2013.02.028>).
5. *Koval'chuk E. P., Tomilov A. P., Krupak A. I. and Kovalyshyn Ya. S.* Synthesis and Electrochemical Properties of Composites Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline // *Russ. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47, No. 10. P. 1125–1128. (DOI: 10.1134/S1023193511100077).
6. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Krupak A., Milanese C., Saldan I. and Reshetnyak O.* Surface Modification of MWCNT and their Reaction with Aniline by Oxidative Condensation // *Res. & Rev.: J. Chem.* 2016. Vol. 5, Is. 3. P. 75–83.
7. Manual on inorganic synthesis / Brauer G., Glemzer O., Grube G.-L. at all. Moscow. 1985. Vol. 5. 360 p. (in Russian).
8. *Kovalyshyn Ya., Konov's'ka M., Kostiv V.* Composite based on polyaniline, carbon nanotubes and platinum as sensitive material of sensors for the formaldehyde determination // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59 (2). P. 506–511 (in Ukrainian). (<http://dx.doi.org/10.30970/vch.5902.506>).

SUMMARY

**Yaroslav KOVALYSHYN¹, Ivanna TEREANYAK¹, Mykhailo GONCHAR²,
Oleksandr RESHETNYAK¹, Ivan SALDAN¹**

**ALDEHYDES OXIDATION ON PAN-CNT-ELECTRODE DECORATED WITH EXTRAFINE
PLATINUM PARTICLES**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

²*Institute of Cell Biology NAS of Ukraine,
Drahomanova Str., 14-16, 79005 Lviv, Ukraine*

The purpose of this work is to investigate the electrochemical process of oxidation of a number of aldehydes and formic acid on a working electrode coated with pAn-mCNT-Pt composite at various values of potentials. Initial CNT were modified by treatment with paranitrophenyldiazonium tetrafluoroborate in presence of a reducing agent and subsequent reduction of paranitrophenyl groups to paraaminophenyl groups. Polyaniline and modified BNT composite was synthesized by chemical method. Electrochemical deposition of extrafine platinum particles was carried out according to a two-electrode scheme on an electrode coated with a layer of pAn-mCNT. For chronoamperometric studies, a three-electrode scheme with a working graphite electrode coated with pAn-mCNT-Pt, an auxiliary platinum electrode and saturated chlorine silver as reference electrode was used. The studies were carried out in a 1/15 M aqueous dibasic sodium phosphate solution, which was added to phosphoric acid to reach pH = 3. Potentials of the working electrode were equal to +0.5 V; +0.4 V; +0.3 V; +0.2 V; +0.1 V; 0.0 V; -0.1 V.

Comparison of sensitivities of aldehydes oxidation processes reveals that aldehydes are oxidized at comparable speeds in the potential region from -0.1 V to +0.3 V. At higher potentials the oxidation rate of acetaldehyde and propanal decreases sharply.

This fact can be used for the separate detection of formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA) or formaldehyde (FA) and propanal (PA). For example, in the field of potentials lower than +0.3 V, a

chemosensor, on the base of the synthesized composite, will give a total response on FA and AA, at potentials higher than + 0.3 V – only on FA. The sensitivity of the response to propanal is slightly lower than in the case of FA and AA.

At potentials higher of +0.4 V, sensitivity of the sensor is significantly reduced, although no electrochemical processes that could interfere with aldehydes oxidation.

It should be noted special nature of oxidation formic acid. At potentials higher than + 0.1 V, sensitivity of the test electrode to added amounts of substrate is rather small. And when the potential is reduced to 0.0 V to - 0.1 V, the sensitivity increases.

Keywords: polyaniline, carbon nanotubes, chronoamperometry, formaldehyde, acetaldehyde, propanal, formic acid.

Стаття надійшла: 25.06.2019.
Після доопрацювання: 21.07.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 546.682+548.734+669.18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.122>

Мирослава ГОРЯЧА^{1,2}, Галина НИЧИПОРУК¹, Райнер ПЬОТТГЕН²,
Василь ЗАРЕМБА¹

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ФАЗ СИСТЕМИ $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: goryacha_miroslava@ukr.net

²Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера,
Корренштрассе, 30, D 48149 Мюнстер, Німеччина

Синтезовано монокристали та рентгенівським методом (автодіфрактометр Stoe IPDS II, Мо $K\alpha$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру сполук: GdCuAl (структурний тип ZrNiAl , $P-62m$, $a = 0,70537(4)$; $c = 0,40616(2)$ нм, $R_1 = 0,0130$ для 319 незалежних відбиттів, 15 змінних); $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ (структурний тип ZrNiAl , $P-62m$, $a = 0,73755(7)$; $c = 0,39887(3)$ нм, $R_1 = 0,0111$ для 303 незалежних відбиттів, 15 змінних); $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$ (структурний тип CaCu_5 , $P6/mmm$, $a = 0,51527(6)$; $c = 0,416\ 06(2)$ нм, $R_1 = 0,0095$ для 112 незалежних відбиттів, 10 змінних). Виконано кристалохімічний аналіз фаз зі структурою типу ZrNiAl .

Ключові слова: алюміній, індій, метод монокристала, кристалічна структура.

Вступ

Дослідження чотирикомпонентних системи за участю індію, рідкісноземельних і перехідних металів, спрямоване на пошук нових фаз із метою їхнього подальшого використання як сучасних функціональних матеріалів. Для низки сполук складів RCuIn і RCu_2In ($R = \text{Y, Gd}$) вивчено вплив заміщення індію іншим p -елементом IIIа групи (Al, Ga) [1–3] на можливість утворення та протяжність твердих розчинів. Кристалічні структури сполук еквіатомного складу GdCuM ($M = \text{Al, In}$) належать до гексагональної сингонії зі структурою типу ZrNiAl [4–13]. Вони характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру згідно з класифікацією П. Крип'якевича [14].

Магнітні моменти сполук RCuIn ($RE = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) впорядковуються антиферомагнітно, у сполуці GdCuAl простежується антиферомагнітний тип впорядкування за 23 К [7–12].

З огляду на цікаві магнітні властивості сполук GdCuAl і GdCuIn важливо визначити кристалічну структуру фазових складових твердих розчинів на їхній основі. Зауважимо, що кристалічні структури сполук GdCuAl [4, 5, 7, 10, 11] і GdCuIn [9, 13] вивчено методом порошку без уточнення координат атомів. Для детальнішого уточнення кристалічної структури синтезовано монокристали із сплавів різних складів системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$, дослідженої раніше [1], і виконано повне структурне

дослідження рентгенівським методом монокристала, результати якого наведено нижче.

Матеріали та методика експерименту

Методику синтезу зразків системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ детально описано в [1]. У межах твердого розчину сплави містили незначні кількості додаткових фаз. Монокристалів, придатних для рентгенівського дослідження, не виявилось ні у литих, ні у відпалених зразках, тому їхній синтез провели з використанням спеціальної методики.

З цією метою зразки окремих складів, виготовлені попередньо електродуговим плавленням компактних металів, запаяли в танталові контейнери, які вакуумували у кварцові ампули. Синтез полягав у спеціальній термічній обробці у муфельній печі Naberterm HTCT 01/16: впродовж шести годин сплави нагрівали до температури 1100 °C і витримували 2 години за цієї температури, охолоджували зі швидкістю 3 °C/год до температури 900 °C та витримували 6 годин за цієї температури, в подальшому охолоджували до кімнатної температури впродовж 20-ти годин. Кристали неправильної форми з металевим блиском одержали зі зразків складів $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Al}_{0,34}$ і $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,24}\text{Al}_{0,10}$, де в останньому виявили монокристали різної форми двох типів. Якість монокристалів попередньо тестували методом Лауе (прецизійна камера Бюргера, MoK-випромінювання) та підтвердили гексагональну сингонію для них. Кількісний і якісний склад цих монокристалів також підтверджено результатами EDX аналізу (скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO MA10). Масиви монокристалів одержано на дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo K α -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Університету м. Мюнстера, (Німеччина).

Результати дослідження та їхнє обговорення

Монокристали сполук GdCuAl отримали зі зразка складу $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Al}_{0,34}$, тоді як монокристали сполук $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ і $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$ виявили у сплаві складу $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,24}\text{Al}_{0,10}$.

Розшифрування й уточнення кристалічної структури сполук GdCuAl і $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ виконано в рамках моделі структурного типу ZrNiAl [15], а $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$ - в моделі структурного типу CaCu_5 [16] з використанням пакета програм JANA2006 [17] на основі масивів експериментальних відбиттів hkl , одержаних на дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo K α -випромінювання).

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполук узагальнено у табл. 1. Координати і параметри теплового зміщення та міжатомні віддалі й координаційні числа атомів у структурах сполук подано у табл. 2, 3, відповідно.

З огляду на подібність електронної будови атомів індію й алюмінію (елементи IIIa групи періодичної системи) та ізоструктурність вихідних сполук (представники структурного типу ZrNiAl), а також повне заміщення індію на алюміній у системі $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ за 870 K [1] з утворенням неперервного твердого розчину, одержання зі зразків різних складів монокристалів з однаковою структурою є закономірним. Якщо порівняти уточнені параметри елементарних комірок одержаних сполук, то зі зменшенням вмісту алюмінію спостерігається збільшення періоду a та об'єму V , тоді як період c незначно зменшується (табл. 1). Таку зміну параметрів можна пояснити особливістю структури типу ZrNiAl . Заміщення атомів алюмінію атомами індію відбувається в положенні $3g$ ($x = 1/2$) просторової групи $P-62m$, для

якого характерна зміна координат атомів вздовж напрямків X та Y , які відповідають періодам a і b елементарної комірки. Одержані результати узгоджуються зі значеннями параметрів елементарної комірки неперервного твердого розчину [1] та розмірами атомів індію ($r_{\text{In}} = 0,163$ нм) та алюмінію ($r_{\text{Al}} = 0,143$ нм) [18]. Просторове зображення кристалічної структури сполуки $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ вздовж напрямку Z подано на рис. 1, a (сегментами зазначено частку заповнення атомами Al та In положення $3g$).

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури сполук GdCuAl , $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ і $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Table 1

Crystal data and structure refinement for compounds GdCuAl , $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ and $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Емпірична формула	GdCuAl	$\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$	$\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$
Просторова група, Z	$P-62m$, 3	$P-62m$, 3	$P6/mmm$, 1
Символ Пірсона	$hP9$	$hP9$	$hP6$
Параметри комірки, нм	$a = 0,70537(4)$ $c = 0,40616(2)$ $V = 0,17501(2)$	$a = 0,73755(7)$ $c = 0,39887(3)$ $V = 0,18791(3)$	$a = 0,51527(6)$ $c = 0,41606(2)$ $V = 0,09566(2)$
Випромінювання; λ , нм		Mo $K\alpha$; 0,071073	
Температура, К		293	
Розрахована густина, г/см ³	7,053	8,253	7,142
Коефіцієнт поглинання нм ⁻¹ · 10 ⁶	37,213	40,893	35,117
$F(000)$	318	396	181
Межі θ	3,33-34,82	3,19-33,22	4,57-34,43
Межі hkl	$\pm 11, \pm 11, \pm 6$	$\pm 11, \pm 11, \pm 6$	$\pm 8, \pm 8, \pm 6$
Загальна кількість рефлексів	11222	3022	2205
Незалежні рефлекси / параметри	319 / 15	303 / 15	112 / 10
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	310	297	108
Фактор добротності F^2	0,98	1,03	0,80
R_1 / wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0116 / 0,0260	0,0107 / 0,0259	0,0081 / 0,0189
R_1 / wR_2 для всіх даних	0,0130 / 0,0265	0,0111 / 0,0260	0,0095 / 0,0194
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм · 10 ³	0,69 / -0,47	0,43 / -0,37	0,26 / -0,31

Порівнюючи одержані нами результати з даними уточнення кристалічної структури тернарних сполук GdCuM ($M = \text{Al}, \text{In}$) методом порошку, можемо стверджувати, що співвідношення $c/a = 0,576$ для сполуки GdCuAl таке саме, як у [7, 10, 11] (або $c/a = 0,574$ [4, 5]), для сполуки GdCuIn $c/a = 0,534$ [9] (або $c/a = 0,535$ [15]), тоді як співвідношення $c/a = 0,541$ для фази $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ відповідає проміжному значенню для твердого розчину $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$. Закономірно змінюються також віддалі між атомами меншого розміру (рис. 1, b , табл. 4) під час переходу від тернарної сполуки GdCuAl через тетрарні фази $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$ [1] і $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ до GdCuIn [13].

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурах сполук GdCuAl,
GdCuIn_{0,72}Al_{0,28} і GdCu_{3,26}Al_{1,74}

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters in the structure of the compounds GdCuAl,
GdCuIn_{0,72}Al_{0,28} and GdCu_{3,26}Al_{1,74}

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} · 10 ² , нм ²
GdCuAl					
Gd	3 <i>f</i>	0,58494(4)	0	0	0,0105(1)
Al	3 <i>g</i>	0,2335(3)	0	1/2	0,0082(4)
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0110(3)
Cu2	2 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	0,0129(2)
Атом		<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂
Gd		0,0100(1)	0,0094(1)	0,0121(1)	0,0047(1)
Al		0,0077(6)	0,0090(6)	0,0083(6)	0,0045(3)
Cu1		0,0119(3)	0,0119(3)	0,0090(5)	0,0060(2)
Cu2		0,0132(2)	0,0132(2)	0,0121(4)	0,0066(1)
GdCuIn _{0,72} Al _{0,28}					
Gd	3 <i>f</i>	0,58680(4)	0	0	0,0110(1)
<i>M</i> *	3 <i>g</i>	0,24903(7)	0	1/2	0,0109(2)
Cu1	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0156(3)
Cu2	2 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	0,0135(2)
Атом		<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂
Gd		0,0110(1)	0,0104(1)	0,0115(1)	0,0052(1)
<i>M</i> *		0,0097(2)	0,0109(3)	0,0125(2)	0,0055(1)
Cu1		0,0166(4)	0,0166(4)	0,0134(5)	0,0083(2)
Cu2		0,0130(3)	0,0130(3)	0,0147(4)	0,0065(1)
GdCu _{3,26} Al _{1,74}					
Gd	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0084(1)
Cu	2 <i>c</i>	1/3	2/3	0	0,0095(1)
<i>M</i> **	3 <i>g</i>	1/2	0	1/2	0,0100(2)
Атом		<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂
Gd		0,0076(1)	0,0076(1)	0,0101(1)	0,0038(1)
Cu		0,0108(1)	0,0108(1)	0,0068(2)	0,0054(1)
<i>M</i> **		0,0133(3)	0,0071(3)	0,0073(2)	0,0036(1)

**M* = 0,72(1) In + 0,28(1) Al;

***M* = 0,58(1) Al + 0,42(1) Cu;

*U*₁₃ = *U*₂₃ = 0

Утворення монокристалів фази зі структурою типу CaCu₅ узгоджується з результатами дослідження взаємодії компонентів у системі Gd–Cu–Al [19] та з результатами уточнення кристалічної структури фаз складу Gd(Cu,Al)₅ [19–21]. Просторове зображення кристалічної структури сполуки GdCu_{3,26}Al_{1,74} вздовж напрямку *Z* подано на рис. 2, сегментами зазначено частку заповнення атомами Cu та Al положення 3*g*.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі у структурах сполук GdCuAl , $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ та $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Table 3

Interatomic distances in the structure of the compounds GdCuAl , $\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$ and $\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$

Атом		δ , нм	КЧ	Атом		δ , нм	КЧ
GdCuAl				$\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$			
Gd	Cu1	0,29277(3)	15	Gd	4Cu2	0,29867(2)	15
	4Cu2	0,29376(1)			Cu1	0,30476(4)	
	2Al	0,32046(17)			2M	0,31912(5)	
	4Al	0,32537(14)			4M	0,33228(4)	
	4Gd	0,36764(2)			4Gd	0,38508(3)	
Cu1	6Al	0,26147(7)	9	Cu1	6M	0,27113(2)	9
	3Gd	0,29277(2)			3Gd	0,30476(3)	
Cu2	3Al	0,27713(14)	9	Cu2	3M	0,28213(4)	9
	6Gd	0,29376(2)			6Gd	0,29867(3)	
Al	2Cu1	0,26147(13)	12	M*	2Cu1	0,27113(4)	12
	2Cu2	0,27713(14)			2Cu2	0,28213(4)	
	2Al	0,28528(26)			2M	0,31813(7)	
	2Gd	0,32046(17)			2Gd	0,31912(5)	
	4Gd	0,32537(2)			4Gd	0,33228(2)	

Атом		δ , нм	КЧ
$\text{GdCu}_{3,26}\text{Al}_{1,74}$			
Gd	6Cu	0,29749(2)	15
	12M	0,33114(2)	
Cu	6M	0,25574(1)	12
	3Gd	0,29749(2)	
	3Cu	0,29749(3)	
M**	4Cu	0,25574(1)	12
	4M	0,25763(2)	
	4Gd	0,33114(2)	

*M = 0,72(1) In + 0,28(1) Al, **M = 0,58(1) Al + 0,42(1) Cu

Таблиця 4

Віддалі між атомами (нм) меншого розміру у структурах сполук системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$

Table 4

The distances between the small atoms (nm) in the structures of the compounds in $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ system

Сполука Атоми	GdCuAl	$\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$ [1]	$\text{GdCuIn}_{0,72}\text{Al}_{0,28}$	GdCuIn [13]
X–Cu1	0,2615	0,2680	0,2711	0,2736
X–Cu2	0,2771	0,2750	0,2821	0,2848
X–X (сторона призми)	0,2853	0,3030	0,3181	0,3238
X–X (висота призми)	0,4062	0,4070	0,3989	0,3996
X = Al, M, In				

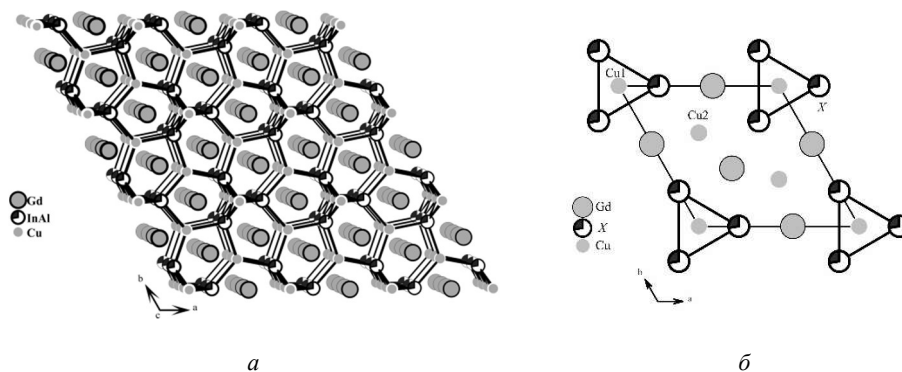


Рис. 1. Гексагональні сітки (а) та тригогальні призми (б) вздовж напрямку Z у структурі $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$.

Fig. 1. Hexagonal networks (a) and trigonal prisms (b) in the $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ structure along the Z direction.

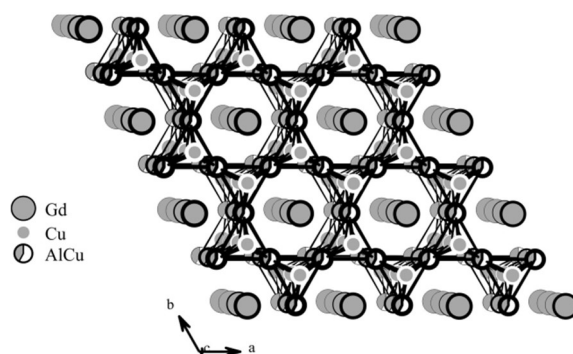


Рис. 2. Просторове розміщення атомів вздовж напрямку Z у структурі сполуки $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$.

Fig. 2. Perspective view the $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ structure along the Z direction.

Висновки

Використовуючи спеціальну методику, синтезовано монокристали й уточнено кристалічну структуру сполук GdCuAl і $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$, які є представниками структурного типу ZrNiAl , а також $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ (структурний тип CaCu_5). Заміщення атомів алюмінію атомами індію у структурі сполуки $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ відбувається в положенні $3g$ ($x \approx 0.1/2$) просторової групи $P-62m$, для якого характерна зміна координат атомів вздовж напрямків X та Y , що відповідають періодам a і b елементарної комірки. Відповідно простежується збільшення періоду a й об'єму комірки V і незначне зменшення періоду c . Одержані результати узгоджуються з даними попередніх досліджень [1, 13, 19].

Подяка

М. Горяча вдячна за фінансову підтримку експериментальних робіт у рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

ЛІТЕРАТУРА

1. Horiacha M., Zinko L., Nychyporuk G., Serkiz R., Zaremba V. The $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $0 < x < 1$) systems // *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 2017. Is. 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
2. Horiacha M., Rinylo N., Nychyporuk G., Serkiz R., Pöttgen R., Zaremba V. The interaction of the components in the $\text{YCuIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) // *Ukr. Chem. Journ.* 2018. Vol. 84, № 11. P. 31–37 (in Ukrainian).
3. Kharkhalis A., Horiacha M., Nychyporuk G., Bednarchuk O., Zaremba V. Investigation of the components interaction in the $\text{RECu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) systems // *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 2014. Is. 55. P. 54–62 (in Ukrainian).
4. Oesterreicher H. Structural and magnetic studies on rare-earth compounds RNiAl and RCuAl // *J. Less. Comm. Met.* 1973. Vol. 30. P. 225–236 (doi.org/10.1016/0022-5088(73)90109-4).
5. Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A. Jr., Downey J.W., Knott H.W. Ternary compounds with the Fe_2P -type structure // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1968. Vol. 242. P. 2075–2080.
6. Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth–Transition Metal–Indides // In: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier; Amsterdam, 2005. Vol. 34. P. 1–133 (doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8).
7. Buschow K. H. J. Note on the magnetic properties of some Fe_2P -type rare-earth intermetallic compounds // *J. Less-Common Met.* 1975. Vol. 39. P. 185–188 (doi.org/10.1016/0022-5088(75)90227-1).
8. Gupta S., Suresh K. G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // *J. Alloys Compd.* 2014. P. 1–158 (doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079).
9. Szytula A., Tyvanchuk Y.B., Jaworska-Golab T., Zarzycki A., Kalychak Y.M., Gondek L., Stüsser N. Magnetic properties of the RCuIn ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) and R_2CuIn_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) compounds // *Chem. Met. Alloys.* 2008. Vol. 1. P. 97–101.
10. Javorsky P., Havela L., Sechovsky V., Michor H., Jurek K. Magnetic behaviour of RCuAl compounds // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 264. P. 38–42 (doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00198-9).
11. Andreev A.V., Javorsky P., Lindbaum A. Magnetic anisotropy and spontaneous magnetostriction of RCuAl ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 290. P. 10–16 (doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00193-0).
12. Jarosz J., Talik E., Mydlarz T., Kusz J., Böhm H., Winiarski A. Crystallographic, electronic structure and magnetic properties of the GdTAl ; $\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu ternary compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. Vol. 208. P. 169–180 (doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00592-2).
13. Sysa L.V., Zaremba V.I., Kalychak Y.M., Baranyak V.M. New ternary compounds with indium, rare-earth and 3d metals with MgCu_4Sn and ZrNiAl type structure // *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 1988. Is. 29. P. 32–34 (in Ukrainian).
14. Крып'якевич П. І. Structure types of the intermetallic compounds // *М.: Наука.* 1977. 290 p. (in Russian).
15. Крып'якевич П. І., Марків В. Я., Мел'ник Е. В. The crystal structure of the compounds ZrNiAl , ZrCuGa and their analogue // *Dopov. AN URSR, Ser. A.* 1967. P. 750–753 (in Ukrainian).

16. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von Ni_5Ce , Ni_5La , Ni_5Ca , Cu_5La , Cu_5Ca , Zn_5La , Zn_5Ca , Ni_2Ce , MgCe , MgLa und MgSr // *Z. Metallkd.* 1942. Bd. 34. S. 247–253.
17. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352 (doi.org/10.1515/zkri-2014-1737).
18. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
19. Prevarskii A.P., Kuz'ma Y.B. X-ray structural investigation of the system Gd-Cu-Al // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 1988. P. 207–210 (in Russian).
20. Bobev S., Fritsch V., Thompson J.D., Sarrao J.L. Synthesis, structure and physical properties of GdCu_4Al and GdCu_4Ga // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 1035–1040 (doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.034).
21. Takeshita T., Malik S.K., Wallace W.E. Crystal Structure of RCu_4Ag and RCu_4Al (R = Rare Earth) Intermetallic Compounds // *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 23. P. 225–229 (doi.org/10.1016/0022-4596(78)90069-5).

SUMMARY

Myroslava HORIACHA^{1,2}, Galyna NYCHPORUK¹, Reiner PÖTTGEN², Vasyl ZAREMBA¹

THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE PHASES IN THE $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ SYSTEM

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: goryacha_muroslava@ukr.net

²Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,
Corrensstraße 30, D-48149, Münster, Germany

Single crystals of the two ternary GdCuAl and $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ and quaternary $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ compounds were grown by heating/cooling procedure of arc-melted alloys in sealed Ta container in high frequency furnace using special thermal mode. The crystal structures were investigated by single crystal X-ray analysis (Stoe IPDS II diffractometer, Mo $K\alpha$ -radiation). The refined compositions are confirmed by the results of the EDX analysis (Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope). The structures were solved and refined using JANA2006 package. GdCuAl and $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ compounds crystallized in ZrNiAl -type structure, space group $P\bar{6}2m$, Pearson symbol $hP9$: $a = 0.70537(4)$, $c = 0.40616(2)$ nm, $R_1 = 0.0130$, 319 F^2 values, 15 variables for GdCuAl ; and $a = 0.73755(7)$, $c = 0.39887(3)$ nm, $R_1 = 0.0111$, 303 F^2 values, 15 variables for $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$.

All positions of the atoms in the refined structure are completely occupied, including the statistical mixture of aluminium and indium in 3g Wyckoff position in the $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ compound. The replacement of Aluminium atoms with Indium atoms in the structure of $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$ is characterized by a change in the coordinates of the atoms along the directions X and Y , that corresponding to the a and b parameters of the unit cell. In the compounds GdCuAl and $\text{GdCuIn}_{0.72}\text{Al}_{0.28}$, that belong to the ZrNiAl -type structure increasing of the unit cell dimensions a and the volume V and slightly decreasing of the parameter c are observed, accordingly. This result well corresponding with the results of the study interaction between the components in the $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ system.

The crystal structure of the $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ compound belongs to the CaCu_5 -type structure (space group $P6/mmm$, Pearson symbol $hP6$, $a = 0.51527(6)$; $c = 0.41606(2)$ nm, $R_1 = 0.0095$, 112 F^2 values, 10 variables). The statistical mixture of aluminium and copper atoms are occupied 3g Wyckoff position in the $\text{GdCu}_{3.26}\text{Al}_{1.74}$ compound. The formation single crystals of the phase that belong to CaCu_5 -type structure, is correspond with the results of the study interaction between the components in the Gd-Cu-Al system.

Keywords: Aluminium, Indium, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла: 26.06.2019.

Після доопрацювання: 22.07.2019.

Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.130>

**Михайло ЯЦИШИН¹, Вероніка ДОЖДЖАНИК¹, Соломія НЕСТЕРІВСЬКА¹,
Нестор ГЕРМАН¹, Роман СЕРКІЗ¹, Наталя ДУМАНЧУК²,
Олександр РЕШЕТНЯК¹**

СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН ТА ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ Cr (VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом за співвідношення 1 : 1,1 (М : М) у водному розчині 0,5 М H₂SO₄ синтезовано зразки поліаніліну та композитів на основі цеоліту природного походження та поліаніліну за масових співвідношень анілін : цеоліт у реакційній суміші рівних 1 : 1, 1 : 5 та 1 : 10.

З'ясовано, що структура поліаніліну та композитів цеоліт/поліанілін є здебільшого аморфна з незначним включенням кристалічної фази поліаніліну у стані емеральдинової солі сульфатної кислоти. Між макромолекулярними ланками поліаніліну та поверхнею цеоліту наявна міжфазова взаємодія завдяки утворенню водневого зв'язку. Поліанілін у зразку синтезованого поліаніліну та і в зразках цеоліт/поліанілін перебуває у допованому стані – емеральдинової солі сульфатної кислоти, що є важливим чинником для використання цих зразків як адсорбентів у числі і Cr (VI). Адсорбційні дослідження виявили, що поліанілін і композити цеоліт/поліанілін ефективно з практично 100 % видаленням сорбують іони Cr(VI) із водних розчинів. За результатами досліджень запропоновано прості у приготуванні, екологічні та високоефективні адсорбенти на основі цеоліту та поліаніліну для видалення Cr (VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, цеоліт, композити, структура, адсорбція Cr(VI).

Вступ

Проблема утилізації Cr (VI) вже давно турбує наукові групи різних країн [1, 2]. Відомо, що Cr (VI) є досить поширений забруднювач водного середовища планети та входить до двадцятки найбільш небезпечних важких металів [3] і є високо канцерогенною речовиною. Як відходи різних виробництв у вигляді стічних вод і завдяки високій розчинності сполуки Cr (VI) є у природних водах. Наявність у водних середовищах сполук Cr (VI) шкідливо впливає на живі організми, а у разі

використання для споживання потрапляють в очищену воду і завдяки біоаккумуляції в організмі та його високої токсичності завдаючи непоправної шкоди здоров'ю людини [3]. Найчастіше хром існує в природі у двох різних станах окиснення: Cr (III) і Cr (VI). Сполуки Cr (VI) розчинні, токсичні, канцерогенні, а аніон Cr (VI) завдяки високій рухливості в 500 разів шкідливіший порівняно з Cr (III) [4]. Однак Cr (III) є дуже важливим мікроелементом, зокрема для регулювання функції інсуліну в організмі людини, обміну ліпідів і білків тощо. Всесвітня організація охорони здоров'я рекомендує максимальний рівень забруднення Cr (VI) в питній воді 0,05 мг/л [5], тоді як загальний рівень хрому має бути нижче 2 мг/л відповідно до положень USEPA [6].

Впродовж тривалого часу електропровідні полімери (ЕПП), а особливо поліанілін (ПАН) [7–11], поліпірол (ППі) [12, 13], кополімер поліанілін-поліпірол [14], композит ПАН/ППі [15], політіофен [16] та композити різних ЕПП [17] і поліаніліну, зокрема, з матеріалами природного походження – кремнезема [18], монтморилоніта [19], сепіоліта [20] і звичайно цеоліта [21–23], та інших активно досліджують для очищення води від іонів Cr (VI).

Зацікавленість адсорбційною здатністю ПАН загальну формулу якого зазвичай представляють у вигляді $[(-B-NH-B-NH-)_x(-B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$, в якій *B* і *Q* відповідають ароматичним циклам C_6H_4 бензенної і хіноїдної форм, відповідно, пов'язана з аміно- ($-NH-$) та іміно- ($-N=$) групами макромолекулярних ланцюгів, а *y* – кількість відновлених (*B*), 1-*y* – кількість окиснених (*Q*) одиниць, *x* – загальне число відновлених і окиснених одиниць у макромолекулі ПАН [24].

Хімічна та фізична універсальність ПАН полягає у великій кількості можливих форм-станів, серед яких важливими є три форми-стани, які відповідають основам, тобто лейкомінеральдин (ЛЕм), емеральдин (Ем) і пернігранілін (ПНАн) [25]. Відповідно, цим основам для ПАН властиві і відповідні солеві форми-стани. Вільна пара електронів, наявна на атомах нітрогену макромолекулярних ланцюгів ПАН, може утворювати координаційний зв'язок з позитивними іонами металу, адсорбованого з розчину. Завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів поліаніліна Cr (VI) може бути ефективно відновлений до Cr (III) [26]. Результатом цього є перехід ПАН з ЛЕм до Ем або до ПНАн, або Ем до стану ПНАн [25, 26]. Поліанілін і його композити з різними речовинами та матеріалами є ефективними адсорбентами і здатні адсорбувати 100 % Cr (VI) за короткий до 60 хв проміжок часу [9, 20, 27, 28].

Серед методів синтезу ПАН існує декілька тенденцій, з яких важливими є отримання: – наноструктурованого ПАН з різною морфологією частинок; – нанокомпозитів ПАН з різними речовинами; – ПАН в кристалічному стані; – ПАН в аморфному стані. Практично в усіх випадках утворений поліанілін має високу питому поверхню. Однак будь-який ПАН, а особливо використовуваний як адсорбент повинен мати низьку схильність до агрегації, що робить його легкодоступним для адсорбату. Оптимальним варіантом для розв'язання цього завдання може бути нанесення ПАН на різні високодисперсні матеріали з розвинутою поверхнею, зокрема природні мінерали [29–31], які слугують матрицями-носіями. Надра України багаті на різні природні мінерали, серед яких чільне місце займає цеоліт (Цт), який завдяки розвиненій поверхні може слугувати прекрасною матрицею-носієм для ЕПП і зокрема ПАН [32].

Ми синтезували ПАН і композити цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН), в яких ПАН є допований H_2SO_4 у процесі синтезу і дослідили їх як дешеві, доступні та прості в

приготуванні матеріали для видалення Cr (VI) із водних розчинів. Адсорбційні властивості зразків ПАН та композитів Цт/ПАН порівняно з цеолітом.

2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

2.1. Реактиви та матеріали

Для хімічного синтезу ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан) заздалегідь перегнаний під вакуумом, амоній пероксодисульфат (АПС) (виробник Aldrich); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 готували з фіксаналів фірми "Merck". Розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готували з фіксаналів Черкаського заводу хімічних реактивів. Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок менше 20 мкм і заздалегідь просушеним за 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного цеоліту, описаний в [33].

2.2. Методика синтезу ПАН

Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М водному розчині H_2SO_4 . 2,67 г АПС теж розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . Впродовж години до розчину Ан прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали на лійці Бюхнера 400 мл дистильованої води до нейтральної реакції фільтрату за допомогою водоструменевої помпи і колби Бунзена.

2.3. Методика синтезу композита Цт/ПАН

Для синтезу зразка Цт/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М H_2SO_4 , а наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . До розчину аніліну додавали різну кількість Цт (1 г, або 5 г, або 10 г) і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, потім впродовж другої години прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Композити Цт/ПАН промивали і виділяли як і ПАН.

2.4. Методика підготовки зразків для досліджень

Синтезовані зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С і зрідженні 0,9 кГ см⁻², подрібнювали і використовували. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН були допованими H_2SO_4 в процесі синтезу і залежно від вмісту ПАН мали від зелено-чорного до зеленого забарвлення за малого вмісту ПАН. Залежно від вмісту Цт зразки композитів позначено Цт/ПАН (1), Цт/ПАН (5) і Цт/ПАН (10) – в дужках зазначено вміст Цт (в г) у зразках.

2.5. Методи досліджень властивостей зразків

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки ДРОН-5-04 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) з кроком сканування $2\theta = 0,01^\circ$ в межах $2\theta = 5 - 45^\circ$. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4 000–650 см⁻¹ з кроком сканування 5 см⁻¹. Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [34]. Для визначення опору проводили 10-те разове вимірювання опорів таблетованих зразків за допомогою Rigol DM 3 068. Адсорбційні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за смугою поглинання електронного спектра за

350 нм, який записували в межах 300–600 нм із кроком 10 нм. Товщина кварцової кювети становила 2 мм. Зображення поверхні та рентгенівський мікроаналіз проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА 102-01.

2.6. Методика адсорбційного дослідження

Розведенням вихідного $8,4 \times 10^{-3}$ М водного розчину $K_2Cr_2O_7$ готували серію розчинів меншої концентрації і фотометрували. На рис. 1, а, як приклад, зображено УФ-спектри $4,2 \times 10^{-3}$ М та $0,42 \times 10^{-3}$ М розчинів $K_2Cr_2O_7$. Як видно з рис. 1, а, інтенсивність смуги з піком за 350 нм, яка відповідає поглинанню іона $Cr_2O_7^{2-}$, залежить від його концентрації і використана нами як характеристика для визначення концентрації Cr (VI). За результатами дослідження серії розчинів аналіту побудовано градувальну криву (див. рис. 1, б), яку використовували для визначення рівноважних концентрацій іонів Cr (VI) у досліджуваних розчинах.

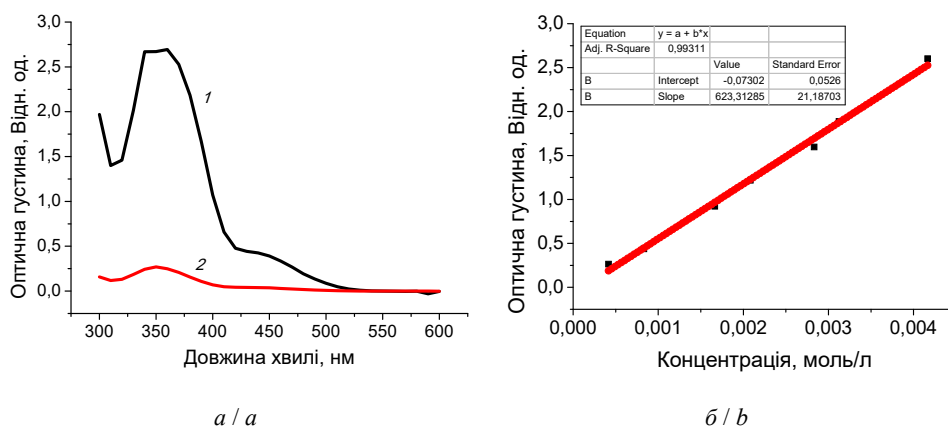


Рис. 1. Спектри поглинання (а) водних розчинів $K_2Cr_2O_7$, М: 1 – 0,0042; 2 – 0,00042 та градувальна крива (б).

Fig. 1. Absorption spectra (a) of aqueous $K_2Cr_2O_7$ solutions, M: 1 – 0,0042; 2 – 0,00042 and graduation curve (b).

Наважку адсорбента (ПАН чи композитів Цт/ПАН) заливали 10 мл відповідного розчину $K_2Cr_2O_7$ фіксували час і через певний проміжок часу відбирали проби об'ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету, додавали краплю розчину NaOH і фотометрували. Кількість адсорбованої речовини визначали за градувальною кривою (див. рис. 1, б). Температура дослідів становила 20 ± 1 °C.

Відсоток поглинання (Π %) Cr (VI) з розчину розраховували за рівнянням

$$\Pi \% = 100 (C_0 - C_p) / C_0, \quad (1)$$

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням:

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \quad (2)$$

де A_p – кількість Cr(VI) адсорбованого за рівноваги, моль/г; C_0 – початкова концентрація Cr(VI) , моль/л; C_p – рівноважна концентрація Cr(VI) , моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбента, використаного в експерименті, г.

3. Результати та обговорення

3.1. Структура ПАН і композитів Цт/ПАН

Важливою характеристикою ПАН і його композитів із різними матеріалами як адсорбентів є структура полімеру. Дифрактограми та ІЧ-ФП-спектри синтезованих зразків, а також Цт зображено на рис. 2. Вигляд дифрактограм ПАН, композитів Цт/ПАН і Цт відповідає таким, які описано в [21, 32, 33] і засвідчує про допований стан ПАН. Дифрактограми зразків Цт/ПАН містять практично ті ж піки, що й дифрактограма зразка Цт (див. рис. 2 *а*, *криві 2–5*), тільки меншої інтенсивності, яка підтверджує покриття частинок Цт шаром поліаніліну. Як видно з дифрактограм (рис. 2, *а*), поліанілін в зразках ПАН і Цт/ПАН має аморфну структуру (наявність широкого гало в межах $2\theta = 15\text{--}35^\circ$), що дуже важливо для перебігу процесу адсорбції. Однак наявність двох слабких характеристичних піків за $2\theta = 20,5^\circ$ і $25,2^\circ$ засвідчують про вміст невеликої кількості кристалічної фази ПАН у структурі зразків. Вміст ЕмО ПАН ($2\theta = 20,5^\circ$) є практично сумірний із вмістом його ЕмС ($2\theta = 25,2^\circ$) у вигляді гідросульфату ПАН.

ІЧ-ФП-спектри зразків зображено на рис. 2, *б* і вони відповідають ПАН, композитам Цт/ПАН і Цт [19, 27, 32, 33]. Дві інтенсивні характеристичні смуги за ~ 1548 і ~ 1489 cm^{-1} (див. рис. 2, *б* *крива 1*) відповідають валентним коливанням хіноїдного (Q) і бензеноїдного (B) кілець макромолекул ПАН і є ознакою структур з чергуванням хіноїдних і бензеноїдних кілець у макромолекулярному ланцюгу [19, 27, 32, 33].

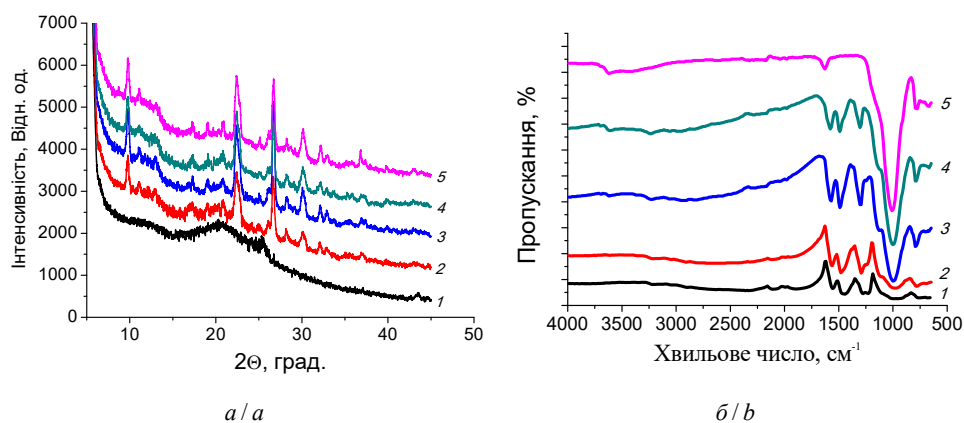


Рис. 2. Дифрактограми (*а*) і ІЧ-ФП-спектри (*б*) зразків:
1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН (1); 3 – Цт/ПАН (2); 4 – Цт/ПАН (3); 5 – Цт.

Fig. 2. X-ray diffractograms (*a*) and FT-IR spectra (*b*) of following samples:
1 – PAn; 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (2); 4 – Zt/PAn (3); 5 – Zt.

В ІЧ–ФП-спектрах композитів ці піки є зміщеними в бік вищих значень хвильових чисел $\bar{\nu}$ на $\sim 10\text{--}27\text{ см}^{-1}$, а $\bar{\nu}$ на $46\text{--}54\text{ см}^{-1}$ стосовно ІЧ–ФП-спектра ПАН (див. рис. 1, б). Дещо менші зміщення властиві й для інших характеристичних смуг. Характеристичні смуги за $1\,298$ і $\sim 1\,245\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням C–N і C–N⁺ зв'язкам відповідно і засвідчують про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі ПАН [25, 32]. Зміщення основних характеристичних смуг в ІЧ–ФП-спектрах зразків Цт/ПАН стосовно характеристичних смуг ПАН, пов'язане з міжфазовою взаємодією між поверхневими –ОН групами цеоліту та макромолекулами ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків [32, 33, 35].

Підтвердженням протонованого стану ПАН, тобто наявності кислоти-допанта H₂SO₄ у складі зразка ПАН та в зразках Цт/ПАН є також значення питомих електропровідностей (σ) цих зразків (див. табл. 1).

Таблиця 1

Значення питомої електропровідності зразків. $T = 293 \pm 1\text{ K}$

Table 1

The value of the specific electrical conductivity of the samples. $T = 293 \pm 1\text{ K}$

Зразок	$\sigma \times 10^3, \text{ См/см}$
ПАН	0,36
Цт/ПАН (1)	0,05
Цт/ПАН (5)	0,03
Цт/ПАН (10)	0,01

Зменшення питомої електропровідності композитів зумовлено збільшенням вмісту в них неелектропровідного Цт.

3.2. Адсорбційні дослідження

Зразки ПАН, композитів Цт/ПАН, в яких поліанілін є допованим HSO₄[–] у процесі синтезу та Цт, були апробовані як адсорбенти іонів Cr (VI) з водних розчинів. Як бачимо з рис. 3, а, криві 1, 2, за перших 10 хв відбувається швидке та практично повне видалення (сорбція) іонів Cr (VI) зразком ПАН та композитом Цт/ПАН (1). З вичерпанням іонів Cr (VI) в розчині кінетичні криві виходять на плато. За більших вмістів Цт, а відповідно менших вмістів ПАН в 1 г адсорбента, вигляд кривих змінюється, а період стадії швидкої сорбції скорчується (див. рис. 3, а, криві 3, 4) практично пропорційно вмісту ПАН. Зразок чистого Цт за умов експерименту також сорбує деяку кількість іонів Cr (VI) (див. рис. 3, а, крива 5), яка майже в чотири рази менша за кількість Cr (VI) поглиненого зразком ПАН та Цт/ПАН (1).

Максимального значення $\sim 98\%$ адсорбція Cr (VI) на ПАН та композиті Цт/ПАН (1) досягає за 250 хв тоді, як на інших адсорбентах час максимальної сорбції становить 3 000 хв. Розчини K₂Cr₂O₇ над адсорбентами по завершенню сорбції були прозорими. Їхня оптична густина близька до нуля. На рис. 4 зображено кінетичні криві сорбції K₂Cr₂O₇ з $4,2 \times 10^{-3}\text{ M}$ водного розчину зразками сорбентів. Граничні значення сорбції становлять $\sim 0,16\text{ ммоль/г}$ сорбента.

Визначена з кінетичних кривих (див. рис. 3, б) швидкість сорбції Cr (VI) на початкових стадіях наведена в табл. 2.

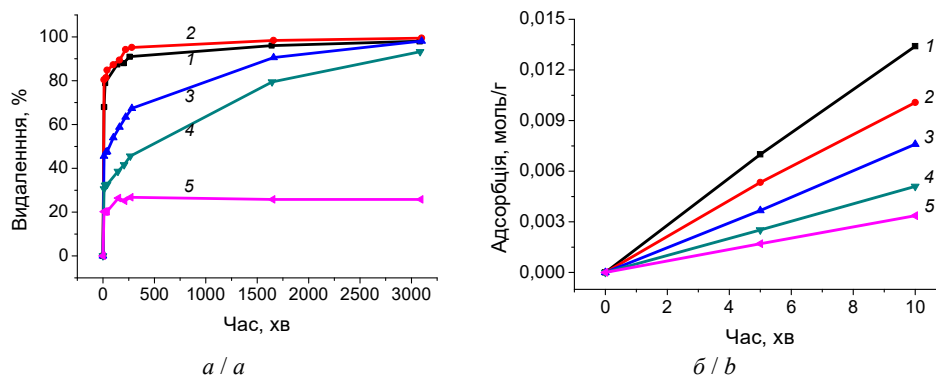


Рис. 3. Кінетика видалення $K_2Cr_2O_7$ зразками впродовж тривалого часу (а) і на початкових стадіях (б): 1 – ПАн; композитів: 2 – Цт/ПАн (1); 3 – Цт/ПАн (5); 4 – Цт/ПАн (10) і 5 – Цт.

Fig. 3. Kinetics of $K_2Cr_2O_7$ sorption by samples for a long time (a), and on initial stages (b): 1 – PAn; composites: 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (5); 4 – Zt/PAn (10) and 5 – Zt.

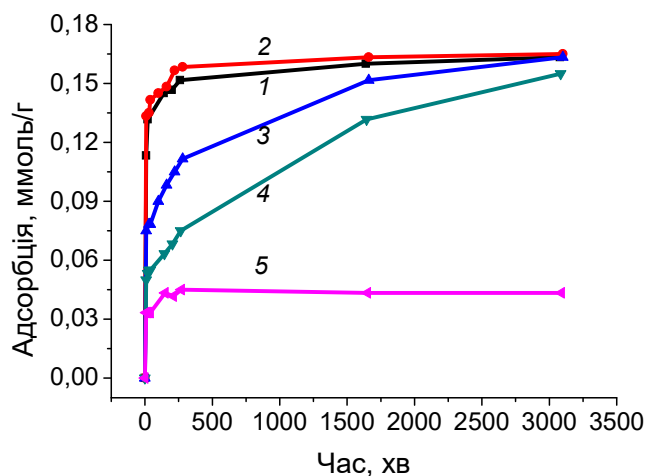


Рис. 4. Кінетика сорбції $K_2Cr_2O_7$ з $4,2 \times 10^{-3}$ М водного розчину зразками: 1 – ПАн; композитів: 2 – Цт/ПАн (1); 3 – Цт/ПАн (5); 4 – Цт/ПАн (10) і 5 – Цт.

Fig. 4. Kinetics of $K_2Cr_2O_7$ sorption from $4,2 \times 10^{-3}$ M aqueous solution by samples: 1 – PAn; composites: 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (5); 4 – Zt/PAn (10) and 5 – Zt.

З табл. 2 видно, що найвища швидкість сорбції Cr (VI) властива для зразка Цт/ПАн (1), що може бути зумовлено більш розвиненою поверхнею макромоле-

кулярних агрегатів на поверхні частинок Цт, вищим значенням рН і частково синергічним ефектом – посиленням адсорбційної здатності ПАН власною адсорбційністю Цт. За умов проведення експерименту (рН 2,5–6,0). $K_2Cr_2O_7$ перебуває в розчині у стані $HCrO_4^-$ [9, 27, 36]. рН розчину вищий за більшого вмісту ПАН в адсорбенті. Відомо, що швидкість сорбції залежить від форми–стану ПАН, рН розчину [9, 19, 19, 27, 36] та інших чинників, які пов’язані з площею поверхні, морфологією частинок тощо. Більш відновлена форма ПАН, як от ЛЕМ швидше відновлюватиме Cr (VI) до Cr (III) [9, 19, 27, 36], за вищих значень рН – швидше відбуватиметься процес відновлення Cr (VI) [9, 19, 27, 36]. Завдяки протонованому стану ПАН відбувається інтенсивна сорбція $HCrO_4^-$ завдяки електростатичній взаємодії на $-NH$ та $-NH^+$ групах ПАН [27], які є на переважаючих (доступних) ділянках макромолекул ПАН. Впродовж наступного часу сорбція іонів Cr (VI) відбувається на менш доступних ділянках тих макромолекул ПАН, які є в середині макромолекулярних клубків зазвичай сферичної форми [35] і кристалітах ПАН у цих клубках. Як видно з нахилу кривих (див. рис. 3, б) на початкових стадіях, впродовж перших 10 хв відбувається активна сорбція Cr (VI) [21], швидкість якої, очевидно, залежить від вмісту Цт у композиті. Кінетичні криві містять дві ділянки з різним нахилом, що може засвідчувати про зміну перебігу процесу сорбції Cr (VI) на досліджених адсорбентах. Збільшення вмісту Цт у композиті призводить до зменшення швидкості сорбції Cr (VI) та скорочення часу стадії активної сорбції. Однак Cr (VI) на зразках композитів Цт/ПАН (5) та Цт/ПАН (10) адсорбується і після вичерпання активності ПАН.

Таблиця 2

Значення швидкостей сорбції Cr (VI) на початкових стадіях

Table 2

The values of the sorption rates of Cr (VI) on the initial stages

Зразок	Кількість ПАН в зразку, г.	Швидкість сорбції, $\times 10^{-3}$ моль/г хв
ПАН	1,00	1,13
Цт/ПАН (1)	0,50	1,34
Цт/ПАН (5)	0,20	0,76
Цт/ПАН (10)	0,10	0,51
Цт	1,00	0,37

Як видно з рис. 5, частинки Цт є агрегованими, а їхня поверхня сильно розвинута. Аморфні мікроагрегати ПАН (див. рис. 5, в) утворені з великої кількості аморфних наоноагрегатів поліаніліну.

Частинки Цт, як видно з СЕМ-зображення (див. рис. 5, б–д), покриті тонким шаром поліаніліну. Зі спектрів (див. рис. 6, а–г) енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (ЕДХ-спектри) бачимо в зразку ПАН та Цт/ПАН наявні атоми Сульфуру та Хрому їхній вміст зменшується зі зменшенням вмісту ПАН у композиті. Очевидно, що в процесі сорбції Cr (VI), іони HSO_4^- не переходять в розчин, а залишаються біля центрів адсорбції [36].

За низького вмісту ПАН у композиті Цт/ПАН (10) атомів Сульфуру, практично не простежується, а вміст атомів Хрому незначний (див. рис. 6, г). На зразку чистого Цт атомів Хрому та Сульфуру практично немає (див. рис. 6, д).

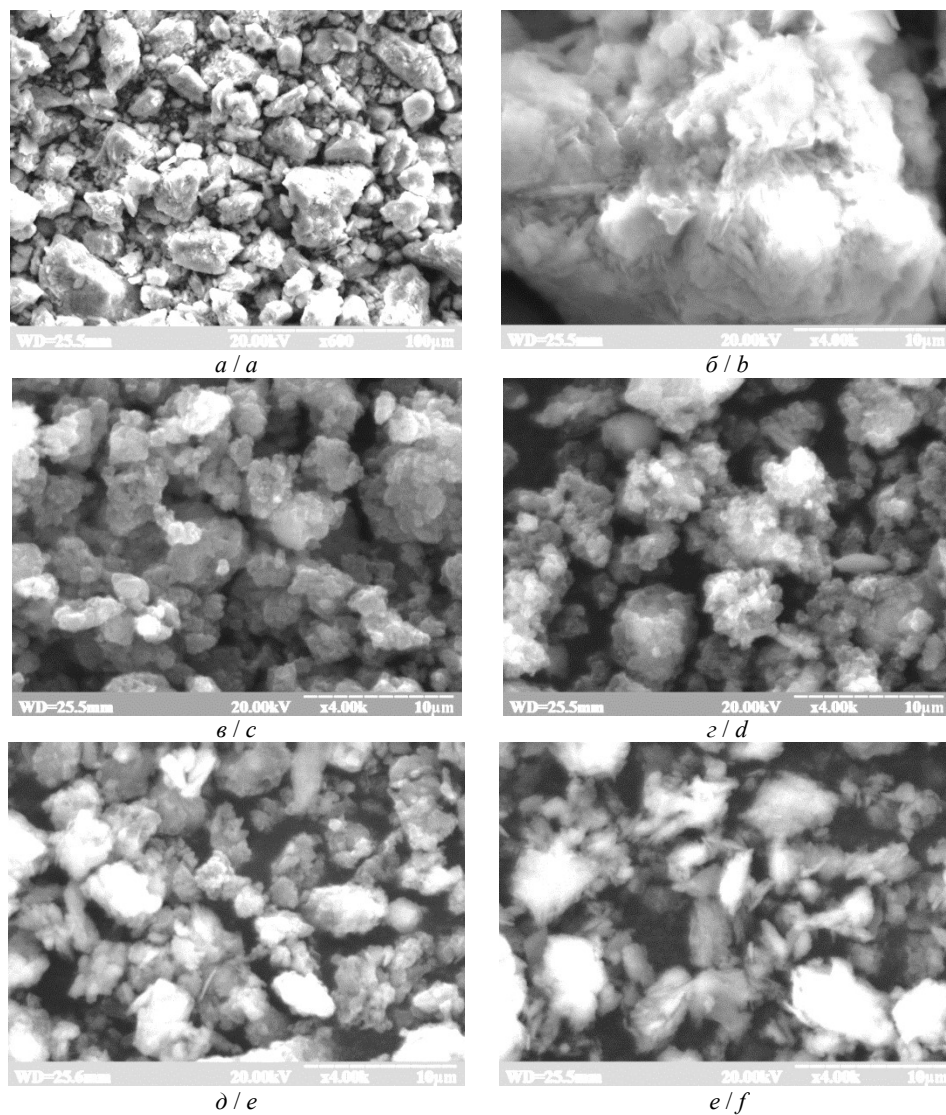


Рис. 5. СЕМ-зображення зразків після сорбції Cr(VI) :
Цт (а, б); ПАн (в) і композитів: Цт/ПАн (1) (г); Цт/ПАн (5) (д); Цт/ПАн (10) (е).
Збільшення: (а) $\times 600$; (б–е) $\times 4\,000$ разів.

Fig. 5. SEM-images of samples after sorption of Cr(VI) :
individual Zt (a, b); PAn (c) and composites:
Zt/PAn (1) (d); Zt/PAn (5) (e); Zt/PAn (10) (f).
Magnitude: (a) $\times 600$; (b–f) $\times 4\,000$ times.

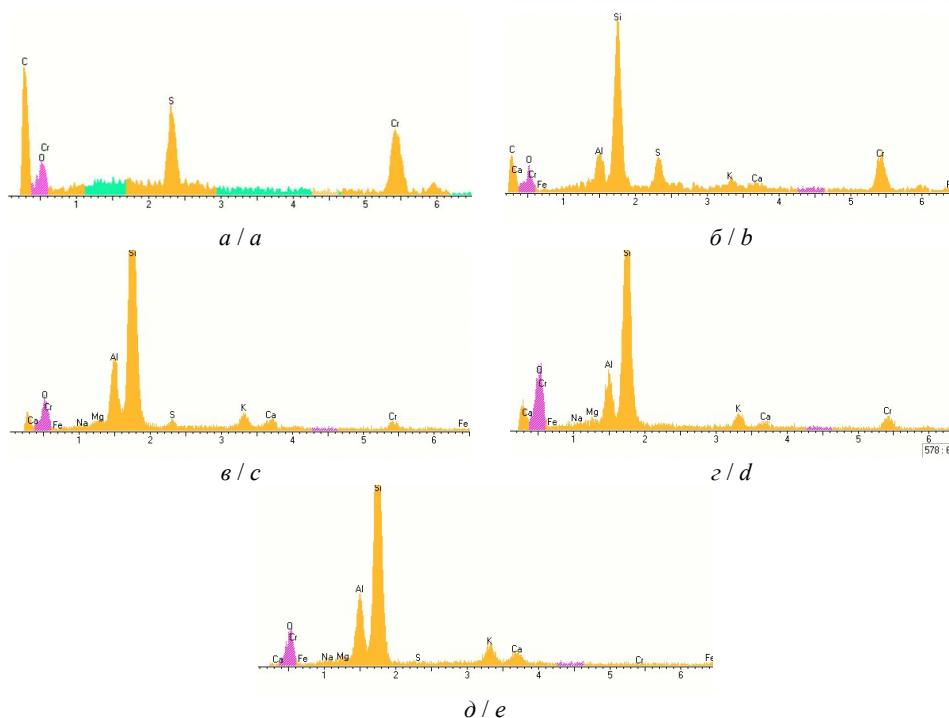
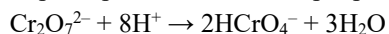


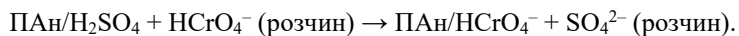
Рис. 6. ЕДХ-спектри зразків після адсорбції Cr (VI):
a – ПАН; *б* – Цт/ПАН (1); *в* – Цт/ПАН (5); *г* – Цт/ПАН (10) та *д* – Цт.

Fig. 6. EDX-spectra of samples after adsorption of Cr (VI):
a – PAn; *b* – Zt/PAn (1); *c* – Zt/PAn (5); *d* – Zt/PAn (10) and *e* – Zt.

За рН менших за 6,8 гідрохромат (HCrO_4^-) є домінуючою формою, тоді як CrO_4^{2-} стабільний за рН вище за 6,8 [27]. У разі внесення ПАН чи композитів Цт/ПАН, в яких ПАН допований H_2SO_4 у водні розчини іонів Cr (VI), відбувається така іонообмінна реакція перетворення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в гідрохромат за схемою



та іонообмінна реакція іонів SO_4^{2-} на іони HCrO_4^- за схемою



HCrO_4^- має вищий окиснювально-відновний потенціал, ніж CrO_4^{2-} , що призводить до більш легкого відновлення до Cr (III) поліаніліном [11, 27]. Очевидно, що за умов перебігу сорбції Cr (VI) в досліджуваних умовах, відбувається адсорбційно-відновлювальне знешкодження Cr (VI) головно макромолекулами ПАН у зразку ПАН і в зразку Цт/ПАН (1) [37]. В [27] виявили, що всі іони Cr (VI), адсорбовані ЕмС ПАН (сульфату поліаніліну), повністю відновлені до Cr (III) шляхом окиснення амінних груп до імінних груп, що призводить до перетворення Ем форми-стану ПАН до ПНАн форми [38].

Висновки

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом за співвідношення 1 : 1,1 (М : М) у водному розчині 0,5 М H_2SO_4 синтезовано зразки ПАН і композитів на основі цеоліту природного походження та поліаніліну за співвідношень анілін : цеоліт (г : г) у реакційній суміші рівних 1 : 1, 1 : 5 та 1 : 10. Переважно аморфна структура ПАН у зразку ПАН і в зразках композитів Цт/ПАН та наявна міжфазова взаємодія між макромолекулами ПАН і поверхневими гідроксильними групами цеоліту є важливим чинником для використання синтезованих зразків як сорбентів для видалення важких металів із різних розчинів.

З використанням зразків ПАН, композитів Цт/ПАН, в яких поліанілін, допований у процесі синтезу H_2SO_4 , досліджено їхню сорбційну здатність стосовно іонів Cr (VI) із водних розчинів. З'ясовано, що сорбція іонів Cr (VI) із водних розчинів зразками ПАН та композиту Цт/ПАН (1) відбувається впродовж короткого часу тоді, як сорбція Cr (VI) зразками зі значно вищим вмістом цеоліту є тривалішим процесом. За високих вмістів Цт у зразках сорбція іонів Cr (VI) відбувається також і на частинках цеоліту, однак триває в приблизно в 12 разів довший період. Очевидно, що участь в сорбції іонів Cr (VI) беруть макромолекули поліаніліну та частинки цеоліту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Miretzky P., Cirelli A. F. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // J. Hazard Mater. 2010. Vol. 180. P. 1–19. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>)
2. Pradhan D., Sukla L. B., Sawyer M., Rahman P. K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review // J. Ind. Engin. Chem. 2017. Vol. 55. P. 1–20. (<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>)
3. Gardea-Torresdey J. L., Tiemann K. J., Armendariz V. et al. Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of Avena Monida (Oat) biomass // J. Hazard Mater. 2000. Vol. 80, Is. 1–3. P. 175–188. ([https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00301-0))
4. Sivrikaya S., Elif C., Imamoglu M., Arslan M. 1,3,5-treazine triethylenetetraminepolymer: an efficient adsorbent for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution // Toxic. Environ. Chem. 2013. Vol. 95. P. 899–908. (<https://doi.org/10.1080/02772248.2013.840373>)
5. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011. 541 p. (ISBN 978 92 4 154815 1)
6. Baral A., Engelken R. D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA // Environ. Sci. Policy. 2002. Vol. 5, Is. 2. P. 121–133. ([https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X))
7. Ansari R. Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions // Acta Chim. Slov. 2006. Vol. 53. P. 88–94.
8. Eisazadeh H. Removal of chromium from waste water using polyaniline // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 104, Is. 3. P. 1964–1967. (<https://doi.org/10.1002/app.25904>)
9. Olad A., Nabavi R. Application of Polyaniline for the Reduction of Toxic Cr(VI) in Water // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 147, Is. 3. P. 845–851. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.083>)

10. Chowdhury P., Roy K., Mondal P. HCl doped polyaniline: an adsorbent for the treatment of Cr(VI)-contaminated wastewater // J. Polym. Mater. 2008. Vol. 25. P. 589–600
11. Baruah P., Mahanta D. Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr(VI) from aqueous medium // Bull. Mater. Sci. 2016. Vol. 39, No. 3. P. 875–882. (<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>)
12. Ballav N., Maity A., Mishra S. B. High efficient removal of chromium(VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution // Chem. Engin. J. 2012. Vol. 198–199. P. 536–546. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.110>)
13. Mthombeni N. H., Onyango M. S., Aoyi O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite–polymer composite // J. Taiwan Inst. Chem. Engin. 2015. Vol. 50. P. 242–251. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.037>)
14. Bhaumik M., Arjun M., Srinivasu V. V., Onyango M. S. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers // Chem. Engin. J. 2012. Vol. 181–182. P. 323–333. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.088>)
15. Thao V. D., Giang B. L., Thu T. V. Free-standing polypyrrole/polyaniline composite film fabricated by interfacial polymerization at the vapor/liquid interface for enhanced hexavalent chromium adsorption // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 5445–5452. (<https://doi.org/10.1039/c8ra10478f>)
16. Ansari R., Delavar A. F. Removal of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions Using Poly 3-Methyl Thiophene Conducting Electroactive Polymers // J. Polym. Environ. 2010. Vol. 18, Is.3. P. 202–207. (<https://doi.org/10.1007/s10924-010-0199-7>)
17. Li J., Huang Y., Shao D. Chapter 11. Conjugated Polymer – Based Composites for Water Purification / Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites // Wiley. 2015. P. 581–620. (ISBN 978-1-118-54949-0)
18. Najim T. S., Salim A. J. Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution // Arabian J. Chem. 2014. P. 1–9. (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.008>)
19. Chen J., Hong X., Zhao Y., Xia Y., Li D., Zhang Q. Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48, Is. 21. P. 7708–7717. (<https://doi.org/10.1007/s10853-013-7591-3>)
20. Chen J., Hong X. Q., Xie Q. D., Li D. K., Zhang Q. F. Highly efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers // Water Sci. Technol. 2014. Vol. 70, Is. 7. P. 1236–1243. (<https://doi.org/10.2166/wst.2014.361>)
21. Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // J. Saudi Chem. Soc. 2012. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>)
22. Mthombeni N. H., Onyango M. S., Aoyi O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite–polymer composite // J. Taiwan Inst. Chem. Engin. 2015. Vol. 50. P. 242–251. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.037>)
23. Adam M. R., Salleh N. M., Othman M. H. D. et al. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane // J. Environ. Manage. 2018. Vol. 224. P. 252–262. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>)
24. Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O. et al. Properties of the hybrid glauconite/ polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // Chem. Chem. Technol. 2016. No 4. P. 429–435. (<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>)
25. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // Nanomaterials-Basel. 2013. Vol. 3. P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>)

26. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite // *Ind. J. Water Proc. Engin.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>)
27. *Qiu B., Xu C., Dezhi Sun D. et al.* Polyaniline coating with various substrates for hexavalent-chromium removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>)
28. *Chin J. S., Gopalan A.-I., Muthuchamy N., Lee K.-P.* Design of Graphene- and Polyaniline-Containing Functional Polymer Hydrogel as a New Adsorbent for Removal of Chromium (VI) Ions // *Polymers.* 2016. Vol. 8. P. 445–456. (<https://doi.org/10.3390/polym8120445>)
29. *Makogon V., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Native minerals as a components of composite polyaniline-based materials // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem.* 2017. Vol. 58. P. 17–39. (in Ukrainian)
30. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem.* 2018. Vol. 59. P. 92–131. (in Ukrainian)
31. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphologi // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Is. 59, Pt. 2. P. 512–523. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.512>)
32. *Dozhdzhanik V., Makogon V., Pandyak N., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties composites zeolite/polyaniline of the doping sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Is. 60, Pt. 2. P. 346–356. (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.346>)
33. *Tsiko U., Yatsyshyn M., German N. et al.* Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 2. P. 363–376. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>)
34. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 2. – P. 414–424. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>)
35. *Shishkanova T. V., Matějka P., Král V. et al.* Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 624. P. 238–246. (<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>)
36. *Zhang R., Ma H., Wang B.* Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Polyaniline Doped with Sulfuric Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 9998–10004. (<https://doi.org/10.1021/ie1008794>)
37. *Jiang Y., Liu Z., Zeng G. et al.* Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2018. P. 1–17. (<https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>)
38. *Wang J., Zhang K., Zhao L.* Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // *Chem. Engineer. J.* 2014. Vol. 239. P. 123–131. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.006>)

SUMMARY

*Mykhaylo YATSYSHYN¹, Veronika DOZHDZHANYK¹, Solomiia NESTERIVS'KA¹,
Nestor GERMAN¹, Nataliya DUMANCHUK², Roman SERKYZ¹, Oleksandr RESHETNYAK¹*

**SYNTHESIS OF THE ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITES AND THEIR APPLICATION FOR
THE DISPOSAL OF Cr(VI) FROM WATER SOLUTIONS**

¹*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

²*L'viv Medical Institute,
Polishchuka Str. 76, L'viv 79015, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

Polyaniline (PAn) and zeolite/polyaniline composites (Zt/PAn) were synthesized by chemical oxidative polycondensation of 0,5 M aniline by 0,55 M ammonium peroxydisulfate in the 0,5 M sulphuric acid aqueous solutions. The weight ratio of aniline: zeolite in the reaction mixture was 1 : 1; 1 : 5 and 1 : 10.

The X-ray analysis of the powders of produced samples has been carried out using a Dron-4-07 diffractometer (Cu K α radiation; $\lambda=1.54060$ Å) in the reflection mode. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of samples were recorded out using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. The electrical conductivity of the tableted samples was determined by measuring their resistance in the "sandwich" type cells at a temperature of 20 ± 1 oC using a Rigol DM 3 068 device for resistance measuring. Scanning electron microscopy images and results of energy dispersive X-ray spectroscopy of the samples has been received with use of PEMMA 102-01 electron microscope.

It has been determined that the structure of polyaniline in both purely polymeric samples and samples of zeolite/polyaniline composites is mainly amorphous with an inconsiderable inclusion of the crystalline phase of polyaniline. There is interphase interaction between the macromolecular chains of polyaniline and the zeolite surface due to the formation of hydrogen bonds. Polyaniline in the synthesized samples is in the doped state, exactly in the form of the emeraldine salt of sulfate acid, which is an important factor for the use of these samples as adsorbents of Cr(VI). It was determined that the sorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions occurs both on the macromolecular chains of polyaniline and on the surface of zeolite particles. In particular, the sorption by synthesized samples of individual PAn and Zt/PAn(1) composite occurs in a short time and mainly on the surface of the polymer. At the same time, the duration of the process for of samples of composites with a significantly higher content of zeolite increases by more than an order precisely due to the additional sorption of Cr(VI) ions on the surface of the particles of mineral filler.

Key words: polyaniline, zeolite, composite materials, structure, Cr(VI) ions, sorption.

Стаття надійшла: 15.07.2019.
Після доопрацювання: 10.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 546.832.764.181.1

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.144>

Ольга ЖАК

НОВИЙ ТЕРНАРНИЙ ФОСФІД ГАФНІЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ Fe_2P

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$: структурний тип Fe_2P , просторова група $R\bar{6}2m$, $a = 0,62592(2)$ нм, $c = 0,37147(1)$ нм, $R_1 = 0,0502$, $R_p = 0,0768$, $R_{wp} = 0,1073$. У структурі нового фосфіду атоми Hf, Ni та P упорядковано заселяють кристалографічні позиції 3f, 3g і 2d, відповідно, натомість у позиції 1a перебуває статистична суміш атомів нікелю та фосфору. Атомам фосфору та статистичної суміші притаманні координаційні поліедри у вигляді тригональних призм, утворених атомами гафнію та нікелю.

Ключові слова: кристалічна структура, нікель, гафній, фосфід.

Вступ

Діаграму фазових рівноваг системи Hf–Ni–P сьогодні не побудовано, проте відомо про утворення в цій системі семи тернарних фаз [1–9], зокрема, HfNiP (структурний тип (СТ) TiNiSi), $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$), HfNi_4P_2 (СТ ZrFe_4Si_2), Hf_2NiP (надструктура до типу CrB), $\text{Hf}_2\text{Ni}_{0.85}\text{P}_2$ (СТ Zr_2NiAs_2), Hf_5NiP_3 (СТ Hf_5CoP_3) та Hf_4NiP (СТ Nb_4CoSi). Крім того, під час систематичного вивчення взаємодії компонентів системи Hf–Ni–P ми виявили утворення низки раніше невідомих тернарних фосфідів гафнію і нікелю, що виявилися ізоструктурними з відомими фосфідами цирконію та нікелю, серед яких $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$) [10] та $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ (СТ $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$) [11], та повністю вивчено їхню кристалічну структуру.

У спорідненій потрійній системі Zr–Ni–P, діаграму фазових рівноваг якої побудовано за температури 1070 К в межах вмістів 0–0,67 мол. част. P [12], виявлено 12 тернарних фосфідів, для більшості з яких детально вивчено кристалічну структуру, а також трьох твердих розчинів на основі бінарних сполук Zr_{14}P_9 , $\beta\text{-ZrP}$ та Zr_2Ni [12, 13]. Ще один тернарний фосфід складу $\text{Zr}_9\text{Ni}_{12}\text{P}_4$ [14] синтезовано значно пізніше, ніж опубліковано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ni–P, тому на діаграмі фазових рівноваг у праці [12] цю сполуку не наведено. Детальний опис системи Zr–Ni–P також наведено у праці [15].

Крім сполук зі структурами типів $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ та $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, ізоструктурними в системах Zr–Ni–P і Hf–Ni–P є тернарні фосфіди, що кристалізуються у СТ $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$, ZrFe_4Si_2 та Zr_2NiP , а також фази Zr_4NiP та Hf_4NiP , які є упорядкованими граничними складами твердих розчинів на основі бінарного інтерметаліду Hf_2Ni і

належать до тернарного типу Nb_4CoSi [13]. Це свідчить про значну кристалохімічну схожість гафнію та цирконію, зумовлену однаковою будовою зовнішніх електронних рівнів цих елементів, а також дуже близькими величинами їхніх атомних радіусів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Zr}} = 0,1660$ нм [16]).

Під час систематичного дослідження потрійних сплавів системи Hf-Ni-P за вмісту 0,333 мол. част. фосфору ми виявили утворення раніше невідомого тернарного фосфіду гафнію та нікелю зі структурою типу Fe_2P . Результати детального вивчення його кристалічної структури є предметом цієї публікації.

Методика експерименту

Для синтезу зразків для дослідження використано методику двократного спікання шихти з вихідних компонентів (порошки гафнію, нікелю та червоного фосфору, усі чистотою не менше 0,9998 масової частки основного компонента) [10, 11]. Порошки вихідних компонентів зважували у відповідних співвідношеннях, ретельно перемішували та пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Наважку розраховували на 1 г маси зразка. У всіх випадках для компенсації втрат фосфору додавали його надлишок (близько 0,02 ат. част.). Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури до 1070 К, за цієї температури зразки витримували протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, спечені брикети ретельно перетирали, потім знову спресовували, запаювали в ампули і повторно спікали за 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Усі зразки досліджували дифрактометрично за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ із кроком $0,015^\circ 2\theta$, крок детектора $0,480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський фазовий та структурний аналіз виконано за допомогою комплексу програм WinCSD [17].

Результати дослідження та їхнє обговорення

У зразку вихідного складу $\text{Hf}_{0,33}\text{Ni}_{0,40}\text{P}_{0,27}$ виявлено головну фазу, відбиття якої проіндексували в гексагональній сингонії (ПГ $P-62m$) з параметрами комірки, наведеними в табл. 1. Аналіз літературних даних дав підстави припустити ізо-структурність цієї фази з відомим тернарним фосфідом цирконію $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$ [12] (або $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$ [18]), якому автори вказаних праць приписують структуру типу Fe_2P із статистичним розподілом атомів нікелю і фосфору у кристалографічних позиціях. Ми уточнили координати, коефіцієнти заповнення позицій і параметри теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні у структурі нового фосфіду гафнію та нікелю рентгеноструктурним методом полікристала, використавши координати атомів у структурі фосфіду $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$ [18] як вихідну модель. Для обчислень використали комплекс програм WinCSD [17]. Кристалографічні характеристики й умови дослідження структури нового фосфіду наведено в табл. 1, а кінцеві координати, коефіцієнти заповнення позицій і параметри теплового зміщення атомів – у табл. 2. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ зображено на рис. 1.

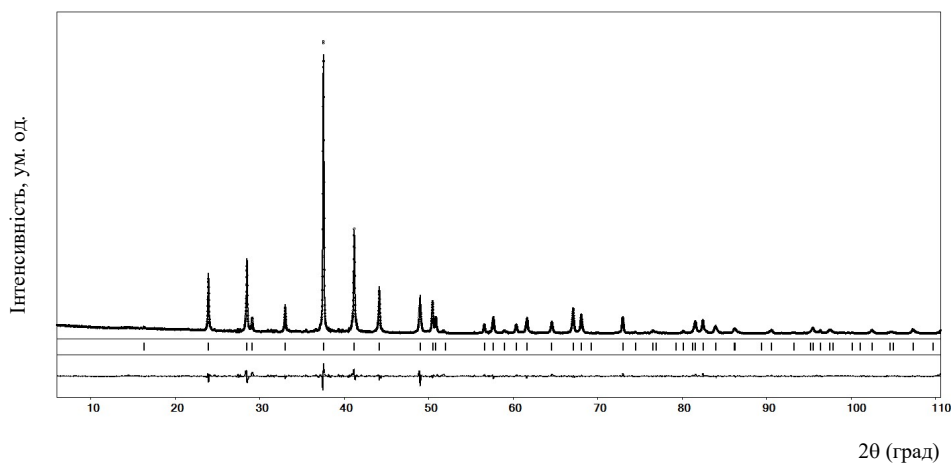
Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики та умови уточнення структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 1

Crystal data and structure refinement details for the phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Структурний тип	Fe_2P
Просторова група, кількість формульних одиниць, Z	$P-62m$, $Z = 1$
Параметри комірки: a , нм	0,62592(2)
c , нм	0,37147(1)
Об'єм елементарної комірки, V , нм ³	0,12603(1)
Обчислена густина, г/см ³	10,8341(8)
Абсорбційний коефіцієнт, см ⁻¹	1273,91
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$\text{CuK}\alpha_1$, 0,154056
Спосіб уточнення	Повнопрофільний
Кількість атомів у комірниці / атомних позицій	9 / 4
Кількість відбиттів / параметрів для уточнення	48 / 9
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	110,64 0,534
Кінцеві R -фактори: R_I	0,0502
R_P	0,0768
R_{wP}	0,1073
Напрямок і параметр текстурування	[1 0 1] 0,53(1)

Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) дифрактограми фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ та різницева діаграма (внизу) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання).Fig.1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of the phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation).

Як видно з табл. 2, у структурі нового тернарного фосфіду атоми гафнію, нікелю і фосфору впорядковано займають позиції, відповідно, $3f$, $3g$ і $2d$, натомість у положенні $1a$ міститься статистична суміш атомів нікелю і фосфору ($G = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$). Тому розрахований склад сполуки описує формула $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$, а структура нового фосфіду належить до типу Fe_2P з частково упорядкованим розташуванням атомів.

На рис. 2, *a* зображено проекцію структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ на площину ab та координаційні поліедри атомів. Найбільші за розміром атоми гафнію містяться у центрах пентагональних призм, утворених атомами нікелю та фосфору, з додатковими атомами навпроти усіх прямокутних граней (координаційне число (КЧ) = 16). Атоми Ni1 центрують деформовані ромбічні призми з чотирма додатковими атомами навпроти прямокутних граней (КЧ = 12), натомість атоми статистичної суміші Ni2 ($G = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$) та атоми фосфору містяться у центрах тригональних призм з трьома додатковими атомами, утвореними тільки атомами металів, відповідно, їхні КЧ дорівнюють 9.

Таблиця 2

 Координати* і параметри теплового зміщення атомів у структурі фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 2

 Atomic positional and isotropic displacement parameters for the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ structure

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^2, \text{nm}^2$
Ni1	$3g$	0,2583(3)	0	1/2	0,70(6)
Hf	$3f$	0,6024(1)	0	0	0,59(2)
P	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,72(13)
Ni2**	$1a$	0	0	0	0,65(10)

Примітки.

*Координати атомів стандартизовано за програмою STRUCTURE TIDY[19],

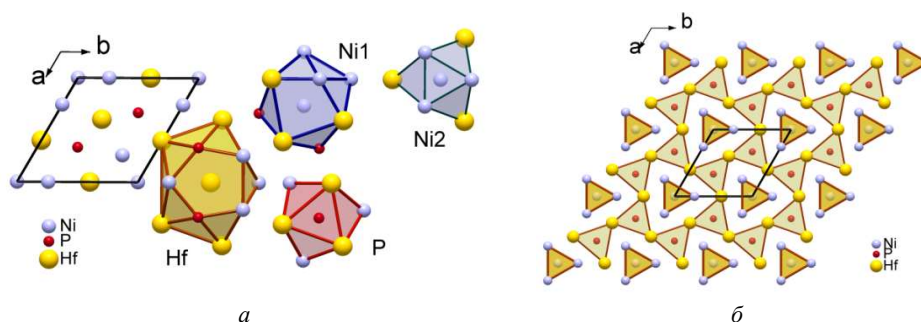
 **Заповнення позиції Ni2 : $G = 0,64(1) \text{ Ni} + 0,36(1) \text{ P}$.


Рис. 2. Проекція структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ на площину ab , координаційні поліедри атомів (*a*) та спосіб укладання тригональних призм у структурі (*b*).

Fig 2. Projection of the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ structure onto ab -plane, coordination polyhedra of the atoms (*a*), and mode of the trigonal prisms packing in the structure (*b*).

Міжатомні відстані у структурі нового фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ наведено у табл. 3. Простежується добре узгодження між сумами атомних радіусів компонентів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Ni}} = 0,1246$ нм, $r_{\text{P}} = 0,110$ нм [16]) та міжатомними відстанями. Найбільше скорочення відстаней, простежене між атомами Hf та статистичної суміші Ni2 ($\delta = 0,24886(3)$ нм), не перевищує 10 % від суми атомних радіусів компонентів (з урахуванням складу статистичної суміші). Зауважимо, що такі відстані типові для тернарних фосфідів перехідних і рідкісноземельних металів з вмістом фосфору до 0,33 мол. част. [20], а їхні величини свідчать про невеликий внесок ковалентної взаємодії між атомами металів і фосфору з переважанням загалом металевого типу зв'язку у сполуках.

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 3

Interatomic distances (δ) and coordination numbers (CN's) of atoms in the structure of $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$					
АТОМИ		δ , нм	АТОМИ		δ , нм
Hf (CN = 16)	– 1Ni2	0,24886(3)	Ni1 (CN = 12)	– 2P	0,2356(1)
	– 4P	0,26694(3)		– 2Ni2	0,24634(7)
	– 2Ni1	0,28430(8)		– 2Ni1	0,2803(1)
	– 4Ni1	0,28696(8)		– 2Hf	0,28430(8)
	– 4Hf	0,33207(4)		– 4Hf	0,28696(8)
P (CN = 9)	– 3Ni1	0,2356(1)	Ni2 (CN = 9)	– 6Ni1	0,24634(7)
	– 6Hf	0,26694(3)		– 3Hf	0,24886(3)

Синтезований нами тернарний фосфід $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ із структурою типу Fe_2P (надструктурою до цього типу є упорядкований тернарний тип ZrNiAl), так само як і виявлені раніше фосфіди $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$) [10] та $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ (СТ $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$) [11], належить до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1. Усі атоми у таких структурах містяться у двох паралельних площинах, що розташовані на відстані половини найкоротшого періоду (параметр елементарної комірки $c \sim 0,36\text{--}0,40$ нм) [20].

У структурах представників цієї гомологічної серії можна виділити композиційні фрагменти, утворені тригональними призмами з атомів R - і M -компонентів, які центровані X -атомами (R , M , X – відповідно, атоми найбільшого, середнього та найменшого розміру, в нашому випадку це атоми Hf, Ni та P). Склад таких структурних фрагментів описується загальною формулою $R_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$, де n – ціле додатне число [20]. Першим членом цієї серії є структура бінарного фосфіду Fe_2P , до цього ж типу належить структура фосфіду нікелю Ni_2P .

Структуру типу Fe_2P , крім сполуки $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$, має також тернарний фосфід цирконію та нікелю $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Зауважимо, що спочатку сполуці з найменшим вмістом фосфору у системі Zr-Ni-P приписали приблизний склад $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$ [18], пізніше у праці [12] для неї подали уточнений склад $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Автори [12] пропонують два варіанти розташування атомів у правильних системах точок просторової групи $P-62m$. В обох випадках атоми Zr займають позицію $3f$ з найбільшим координаційним числом 16, атоми Ni в першій моделі займають позиції $3g$ (КЧ 12) і $1a$ (КЧ 9), атоми P – позицію $2d$ (КЧ 9). У цьому разі склад сполуки описуватиметься формулою $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$.

У другій моделі автори припускають статистичне розташування атомів Ni і P в обох положеннях $1a$ та $2d$, оскільки координаційні характеристики цих позицій однакові (тригональні призми з атомів металів з додатковими атомами навпроти прямокутних граней), тоді склад сполуки можна записати як $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Розрахувавши теоретичні інтенсивності для обох моделей, автори отримали однакові величини факторів розбіжності ($R = 0,11$), проте надали перевагу другому варіанту, ґрунтуючись на геометрії структури.

Отримані результати уточнення коефіцієнтів заповнення позицій у структурі тернарного фосфіду гафнію і нікелю дещо відрізняються від розглянутих моделей. Зокрема, атоми Фосфору повністю заселяють позицію $2d$, натомість у позиції $1a$ містяться атоми статистичної суміші $64(1)\% \text{ Ni} + 36(1)\% \text{ P}$, відповідно склад цієї сполуки описує формула $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$.

Як зазначено вище, у структурі типу Fe_2P можна виділити два однакових структурних фрагменти складу M_3X ($n = 1$), зміщених один щодо іншого на половину періоду c , тобто на половину висоти тригональної призми [20]. У структурі тернарного фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ такі фрагменти будуть мати різний склад: $[\text{Hf}_3\text{P}]$ та $[\text{Ni}_{1,3}\text{Ni}_2]$, тобто в центрах тригональних призм, утворених атомами Гафнію, містяться тільки атоми Фосфору, а в призмах, утворених атомами Нікелю (Ni1), розташовані атоми статистичної суміші ($\text{Ni}_2 = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$), як це зображено на рис. 3, б.

Цікаво зазначити, що серед тернарних сполук спорідненої системи Y–Ni–P [21], а розміри атома Ітрію досить близькі до розмірів атомів цирконію та гафнію ($r_Y = 0,1776 \text{ нм}$ [16]), також відомі фосфіди, ізоструктурні з тернарними фосфідами цирконію і гафнію, зокрема, зі структурами типів $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ та $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Суттєвою відмінністю системи Y–Ni–P є те, що серед тернарних фосфідів ітрію та нікелю відомі аж п'ять представників гомологічної серії гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд = 2:1, а саме $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, $\text{Y}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, $\text{Y}_6\text{Ni}_{14,92}\text{P}_{10,18}$, $\text{Y}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{30,34}$ та $\sim\text{Y}_{15}\text{Ni}_{28}\text{P}_{21}$ [21].

Висновки

Проведене дослідження дало змогу виявити існування у системі Hf–Ni–P нового тернарного фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ зі структурою типу Fe_2P (надструктурою до нього є тип ZrNiAl), до цього ж типу належить структура раніше відомого фосфіду $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Тернарні фосфіди $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$, $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ та $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ є представниками перших трьох членів гомологічної серії гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд = 2:1. Представники цієї серії також реалізуються у спорідненій системі Zr–Ni–P. Разом з цими фосфідами всього у потрійних системах Hf–Ni–P та Zr–Ni–P виявлено утворення семи пар ізоструктурних тернарних фаз, що підтверджує значну кристалохімічну подібність гафнію та цирконію, дає змогу прогнозувати можливе існування інших, наразі невідомих тернарних фосфідів гафнію і нікелю, пошук яких буде завданням подальших досліджень.

Подяка

Автор вдячна ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды гафния со структурой типа TiNiSi // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 103–104.
2. Kleinke H., Franzen H.F. Synthesis, crystal structure, and properties of $\text{HfM}'\text{P}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in comparison to ZrNiP // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1893–1900. (doi:10.1002/zaac.19966221114).
3. El Ghadraoui E.H., Pivan J.Y., Guerin R. et al. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{P}_3$, $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{As}_3$, $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{P}_3$, and $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{As}_3$ // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105. P. 187–196. (doi:10.1016/0022-5088(85)90406-0).
4. Pivan J.Y., Guerin R., El Ghadraoui E.H., et al. Tetrahedral Ni_4 clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi_4X_2 compounds ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) // J. Less-Common Met. 1989. Vol. 153. P. 285–292. (doi:10.1016/0022-5088(89)90123-9).
5. Kleinke H., Franzen H.F. Structure and properties of the new phosphides $\text{M}_2\text{M}'\text{P}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$) and their relations to ZrNi and HfNi // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 131. P. 379–386. (doi:10.1006/jssc.1997.7405).
6. Kleinke H., Franzen H.F. Hf_2NiP : The planned modification of an intermetallic phase by (formal) substitution of nickel by phosphorus // Angew. Chem. 1997. Vol. 36. P. 513–516. (doi:10.1002/anie.199705131).
7. Kleinke H., Franzen H.F. HfNi_xP – Intercalation of Ni into the three-dimensional compound HfP // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1342–1348. (doi:10.1002/zaac.19966220812).
8. Kleinke H., Franzen H.F. Intercalation of nickel into the new ternary phosphide $\text{Hf}_5\text{Ni}_3\text{P}$ // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 1030–1035.
9. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb_4CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1022–1024.
10. Жак О., Швед О., Бабіжецький В. Кристалічна структура нового фосфіду $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 93–99.
11. Жак О., Дзевенко М., Швед О. Новий фосфід $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ та його кристалічна структура // Праці НТШ. Хімічні науки. 2016. Т. XLIV. С. 14–20.
12. Ломницька Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Взаємодія компонентів у системі Zr-Ni-P // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1991. Вип. 31. С. 24–28.
13. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb_4CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1022–1024.
14. Kleinke H., Franzen H. F. $\text{Zr}_9\text{Co}_2\text{P}_4$ and $\text{Zr}_9\text{Ni}_2\text{P}_4$: a new 3D structure type, consisting of edge- and vertex-condensed Zr_6 octahedra // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 5272–5277. (doi: 10.1021/ic960214a).
15. Жак О. Уточнення кристалічної структури сполуки $\text{ZrNi}_{0,8}\text{P}_{2-x}$ // Праці НТШ. Хімічні науки. 2017. Т. XLVIII. С. 90–97.
16. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
17. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. (doi:10.1107/S1600576714001058).
18. Ломницькая Я. Ф. Кристаллическая структура соединения $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$ // Вестник Львов. ун-та. Серія хім. 1984. Вип. 25. С. 23–24.
19. Gelato L.M., Parthé E. STRUCTURE TIDY – a Computer Program to Standardize Crystal Structure Data // J. Appl. Crystallogr. 1987. Vol. 20. P. 139–143. (doi: 10.1107/ S0021889887086965).
20. Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I. Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.

21. Zhak O., Stoyko S., Babizhetskyy V. et al. Interaction of yttrium with nickel and phosphorus: Phase diagram and structural chemistry // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 207. P. 87–93. (doi:10.1016/j.jssc.2013.09.005).

SUMMARY

Olha ZHAK

NEW TERNARY HAFNIUM PHOSPHIDE WITH THE Fe_2P CRYSTAL STRUCTURE

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua*

Crystal structure of the new ternary phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$ has been studied by powder X-ray method: Fe_2P type structure, space group $P-62m$, $a = 0.62592(2)$ nm, $c = 0.37147(1)$ nm, $R_I = 0.0502$, $R_P = 0.0768$, $R_{wP} = 0.1073$.

Starting materials for the synthesis of the samples were powders of hafnium, nickel, and red phosphorus, all with the purity not less than 99.98 mass %. Mixtures of the constituents in the certain ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (100 K per day), kept at this temperature during 100–150 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 1070 K during 1000–1200 h, and then quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -radiation). For all calculations the WinCSD software was used.

Crystal structure of the new ternary phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$ was found to be isotypic with the earlier known ternary phosphide of zirconium and nickel $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4.5}\text{P}_{1.5}$ (Fe_2P - type structure). In the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$ structure the crystallographic sites $3f$, $3g$ and $2d$ are occupied by the Hf, Ni and P atoms, respectively, whereas in the $1a$ position there is statistic mixture of the Ni and P atoms ($G = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$).

Interatomic distances in the structure of the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$ phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. The shortest distances are observed between atoms of hafnium and statistic mixture of Ni and P atoms ($\delta = 0.24886(3)$ nm), though distances reducing in this case are less than 10 % of the sum of the respective atomic radii values, that indicates the predominance of the metallic type of bonding.

The phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3.6}\text{P}_{2.4}$ belongs to the family of the flat hexagonal two-net structures with a metal/non-metal ratio equal or close to 2. The general chemical formula of the homologous series may be written as $R_n(n-1)M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$, where R , M , X – atoms of the largest, middle and smallest size, respectively, and in general case the compound composition could be described by the formula $(R,M)_2X$. Structure of the Fe_2P -type is the first member of this series with $n = 1$, and the structural unit has the composition M_3X . The two composition units are shifted with respect to each other by $1/2$ of the trigonal prism height along c -direction. Earlier known phosphides $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ and $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ are the second and third members of the homologous series.

Keywords: crystal structure, nickel, hafnium, phosphide.

Стаття надійшла: 31.07.2019.
Після доопрацювання: 25.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 547.551.1+544.72.023.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.152>

*Марта КОЛОДІЙ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Михайло ЯЦИШИН¹,
Олександр РЕШЕТНЯК¹*

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИХ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина,
e-mail: oleh.vereshchagin@gmail.com

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот синтезовано зразки поліаніліну допованого в процесі синтезу цими кислотами (ПАН-ФК, ПАН-АК та ПАН-ЦК). За тією ж методикою тільки за наявності суспензії мікрофібрилярної целюлози синтезовано зразки композитів целюлози з поліаніліном допованим у процесі синтезу цими ж кислотами (Цел/ПАН-ФК, Цел/ПАН-АК та Цел/ПАН-ЦК). За допомогою дериватографічного аналізу досліджено і порівняно термічні властивості цих зразків. За результатами аналізу визначили тристадійну втрату маси зразками поліанілін-органічна кислота та п'ятистадійну втрату маси зразками Цел/ПАН-органічна кислота завдяки додатковим стадіям термодеструкції целюлози. За термічним аналізом визначена стадійність термоокиснювальної деструкції зразків, температурні межі стадій та швидкості втрати мас у процесі перебігу цих стадій, зразками поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін. З'ясовано, що целюлоза в композиті термодеструктує за значно нижчих температур, ніж чиста целюлоза. Загалом термодеструкція всіх зразків відбувається практично на 98–99 % до температури 800 °С зразками ПАН-ФК, ПАН-АК та 850 °С зразком ПАН-ЦК. Розклад композитів Цел/ПАН-органічна кислота завершується до ~680 °С. За допомогою інфрачервоного спектрального аналізу виявили, що між компонентами композитів наявний водневий зв'язок.

Дослідження електропровідності зразків показали, що вони перебувають у формі емеральдинових солей поліаніліну та відповідних органічних кислот.

Ключові слова: поліанілін, целюлоза, синтез, композити, термічний аналіз, структура.

Вступ

Електропровідні полімери (ЕПП) впродовж останніх декількох десятиліть активно досліджують різні групи науковців [1–4]. Таке зацікавлення ЕПП зумовлено їхніми фізико-хімічними властивостями та можливостями застосування в різних галузях наук та електроніки [1–8].

Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів [9]. Із великого переліку ЕПП саме ПАН може набувати за певних умов найбільшу кількість форм-станів [7], що є його надзвичайно важливою властивістю і виокремлює серед інших представників ЕПП. Швидкий перехід ПАН з однієї форми-стану в іншу використовують для створення різних пристроїв або важливих їхніх компонентів у сучасних нанотехнологіях [10, 11]. Однак, володіючи широким спектром фізичних і хімічних властивостей, ПАН є крихким – порошкоподібним полімером і в багатьох випадках для застосування, його наносять на різні матриці-носії неорганічної та органічної полімерної природи. Важливим природним полімером, який успішно використовують для матриць-носіїв ПАН, є целюлоза (Цел) [10–15]. Відомо, що Цел волокнистий полімер і має значний попит для створення композитних матеріалів завдяки високій спорідненості до різних речовин, хімічним і механічним властивостям [16].

Для Цел властиві високі хімічна стійкість до різних кислот і гідрофільність [16], які є важливими чинниками для синтезу композитів із різними ЕПП і ПАН, зокрема [12]. Пошук можливості поєднання електропровідних та окисно-відновних властивостей ПАН з хорошими фізичними та хімічними властивостями Цел, а саме високою механічною міцністю та хімічною стійкістю у вигляді гібридних композитних матеріалів активно триває [17–19].

Важливою характеристикою композитів целюлози з ЕПП є термічна стабільність, бо вона визначає температурні межі експлуатації таких композитів, а також зміну їхніх фізико-хімічних властивостей під впливом температури [12, 20, 21]. В основі всіх методів термічного аналізу є спостереження за матеріалом і визначення його характеристик в умовах програмованої зміни температури. Досліджуючи фізико-хімічні властивості ПАН і композитів на його основі в багатьох працях наводять результати дослідження їхньої термічної стабільності. Ще однією важливою властивістю ПАН, яку інколи описують, є його здатність впливати на характеристики спалаху та горіння композитів із іншими полімерними компонентами [22–24].

Найпоширеніший метод синтезу поліаніліну [1–4] і композитних матеріалів на основі поліаніліну та целюлози (Цел/ПАН) є хімічне окиснення аніліну (Ан) різними окисниками головню в водних розчинах різних кислот за наявності целюлози [10–18]. У процесі синтезу утворюються доповані поліанілінові шари на поверхні мікро- та нанофібрил Цел. Синтез композитів методом *in situ* має важливе практичне значення. Адже це значно спрощує способи поєднання властивостей Цел та ПАН, а в підсумку утворюються нові композитні матеріали з цікавими фізико-хімічними властивостями.

Ефективність осадження ПАН на поверхню Цел залежить від вибору умов проведення реакції окиснення Ан, природи кислоти-допанта, природи окисника, співвідношення концентрацій мономер/окисник і співвідношення мас мономер/целюлоза, температури синтезу, ступеня дисперсності та попередньої підготовки поверхні Цел. Використання як допантів органічних кислот з різною кількістю карбоксильних груп у їхніх молекулах посилює хімічну спорідненість компонентів в композитних матеріалах Цел/ПАН. Синтез композитів ПАН з мікрофібрилярною Цел у розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот і дослідження їхніх властивостей, зокрема термічних є темою цього дослідження.

2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезів поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) ми використовували такі реактиви: анілін, амоній пероксодисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (АПС), виробник Aldrich, форміатну, ацетатну, цитратну кислоти, та суміш мікрофібрилярних целюлоз, а саме: целюлоза торгівельної марки (ТМ) Linters, помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050, виробник ADM, США та два зразки целюлози ТМ Biofloc (HV+MV), помел 1 290 з в'язкістю 24 700 мПа·с і 10 530 мПа·с та ступенями полімеризації 1 400 і 1 150, відповідно, виробник Tembec, Canada, за масового співвідношення (в %) 50,0 : 37,5 : 12,5. Як розчинник використовували дистильовану воду.

2.2. Методика синтезу ПАН

Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М водному розчині форміатної або ацетатної, або цитратної кислот. 2,67 г АПС теж розчиняли в 20 мл 0,5 М розчинів перелічених кислот. Впродовж години до розчину Ан прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали на лійці Бюхнера 400 мл дистильованої води до нейтральної реакції фільтрату за допомогою водоструменевої помпи і колби Бунзена.

2.3. Методика синтезу композитів Цел/ПАН

Для синтезу зразків композитів Цел/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М розчину форміатної, або ацетатної, або цитратної кислот, а наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М розчинів зазначених кислот. До розчину аніліну додавали 1 г Цел і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, потім впродовж другої години прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Композити Цел/ПАН промивали та виділяли як і ПАН.

2.4. Методика підготовки зразків для досліджень

Синтезовані зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С і зрідженні 0,9 кГ см⁻², подрібнювали і досліджували. Отримані зразки ПАН і Цел/ПАН були допованими в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

2.5. Методи досліджень властивостей зразків

Термічний аналіз порошкоподібних зразків виконували за допомогою дериватографа марки Q 1500-D (МОМ, Угорщина) в температурному інтервалі 20–900 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. Тиглі корундові, еталон Al_2O_3 . Маса зразка становила 100 мг. Термічний аналіз зразків проводили під кварцовою склянкою. На підставі досліджень отримували дериватограми, на яких зображено три криві, а саме криву терморгравіметричного аналізу (ТГ), криву диференціального терморгравіметричного аналізу (ДТГ) і криву диференціального термічного аналізу (ДТА).

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4 000–650 см⁻¹ з кроком сканування 4 см⁻¹, роздільна здатність 0,5, кількість сканувань 32.

Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [25]. Визначення опору проводили 10-ти разовим вимірюванням опорів зразків за допомогою

приладу марки Rigol DM 3 068.

3. Результати та обговорення

Термічний аналіз ПАН і композитів на його основі є дуже складним завданням. Зазвичай його спрощують, розглядають тільки трьох основних стадій за ТГ-кривими зміни маси, інколи використовують криві ДТГ і рідше ДТА чи криві диференціальної скануючої калориметрії. Іноді проводять маспектрометричний аналіз продуктів термодеструкції зразків ПАН і композитів [21, 26], що дає змогу однозначно стверджувати про перебіг тієї чи іншої стадії. Для визначення температурних меж стадій використовують два підходи – за точками перетину дотичних [27] (див. рис. 1, *а*) або за мінімумами ДТГ-кривих, тобто ділянок кривих близьких до базової лінії [21]. Другий підхід більш ефективніший. Точки перетину дотичних знаходять за температури вищої за температуру мінімуму ДТГ-кривої. Однак для детальшого аналізу ТГ-кривих доцільніше поєднувати ці два підходи тому, що, як видно з рис. 1, визначити за загальним виглядом ДТГ-кривої межу між другою і третьою стадією легше і точніше за точкою перетину дотичних, наприклад, точка перетину ліній 4 і 5.

На рис. 1 бачимо ТГ-, ДТГ- і ДТА-криві зразків ПАН, отриманих у водних розчинах форміатної (ПАН-ФК), ацетатної (ПАН-АК) та цитратної кислот (ПАН-ЦК), відповідно. Експериментальні дані отримані під час аналізу представлені у вигляді кривих, побудованих у відповідних координатах (див. рис. 1). Для пояснення методики опрацювання даних на рис. 1, *а* проведені відповідні дотичні 1–6, за точками перетину яких визначали температури початку та завершення процесу, а також втрату маси (Δm , %) впродовж відповідної стадії, а дотичні 7 і 8 є базовими лініями ДТГ- та ДТА-кривих, відповідно.

Аналіз ТГ-кривих зразків ПАН-кислота-допант засвідчує, що під час нагрівання відбуваються складні процеси, які супроводжуються стадійним зменшення їхньої маси завдяки наступним процесам: на першій стадії випаровується фізично зв'язана (адсорбована вода); на другій – відбувається втрата допantu, процес зшивання макромолекул і початок термоокиснювальної структурної деструкції макромолекул ПАН і на третій – термоокиснювальна деструкція ПАН, яка супроводжується випаровуванням легких продуктів [26] карбонізацією та горінням твердих чи осмолених продуктів деструкції (див. рис. 1 і табл. 1). Найпростішою для аналізу є перша стадія. Друга і третя стадії складні для аналізу, що пов'язано з паралельним перебігом декількох різних процесів [21, 26, 28–30]. ТГ-криві термоокиснювальної деструкції ПАН в межах другої і третьої стадій подібні до наведених у [31–33].

Між першою і другою стадією простежується незначна втрата маси зразками ($\Delta m = \sim 2,5$ %), вона є більш вираженою в зразку ПАН-ЦК ($\Delta m = 5,8$ %) (див. рис. 1, *б*) і відповідає видаленню залишків води разом із незначною кількістю кислот-допантів [34]. Результати опрацювання ділянки між першою і другою стадіями записано в табл. 1 в зв'язку з тим, що на ДТА-кривих наявний ендотермічний мінімум за ~ 220 °С, який пов'язаний з цією ділянкою ТГ-кривої. Як видно з ТГ-кривих, друга стадія переходить в третю без чіткого вираження стадійності на ДТГ-кривих, що зумовлено накладанням декількох паралельних процесів. На ТГ-кривих зразків ПАН-ФК, ПАН-АК і ПАН-ЦК простежується перегин (перетин дотичних 4 і 5, на рис. 1 *б* і *в* не зображений) за температур ~ 510 °С, ~ 508 °С і ~ 530 °С, відповідно (див. рис. 1).

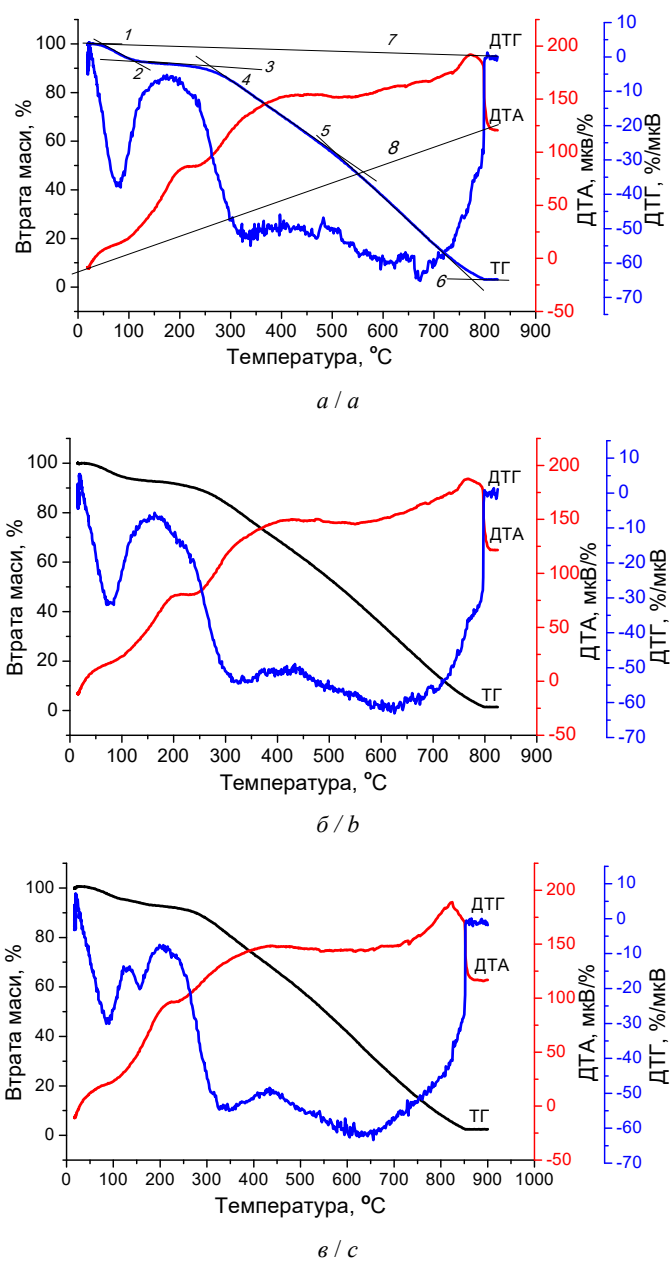


Рис. 1. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразків: *a* – ПАн-ФК; *б* – ПАн-АК і *в* – ПАн-ЦК.

Fig. 1. TG-, DTA- and DTG-curves of samples: *a* – PAN-FA; *b* – PAN-AA and *c* – PAN-CA.

Відомо, що температура деструкції недопованого ПАН – емеральдинової основи в атмосфері повітря розпочинається за $T = \sim 400$ °C (пік на ДТГ-кривій за 440 °C) [35, 36], тоді як розклад допованого ПАН розпочинається за $T = \sim 290$ °C. Очевидно, що допант впливає на процес деструкції ПАН.

Швидкості видалення води зразками ПАН на першій стадії є приблизно однаковими (див. табл. 2), а швидкості деструкції на другій і третій стадії є різні (див. табл. 2). Як видно з рис. 1, всі ДТГ-криві після першого мінімуму за $T = \sim 80$ °C не виходять на рівень базової лінії (див. рис. 1, а, дотична 7), що засвідчує про початок і часткове накладання іншого процесу втрати маси на попередній (див. рис. 1) [37]. Ще більша недосяжність базової лінії простежується між другою і третьою стадіями термодеструкції ПАН подібно, як і в деяких працях [21, 37, 38], однак автори їх не аналізують. ДТА-криві всіх трьох зразків подібні екзотермічними кривими в межах 20–800 °C (див. рис. 1) з чітко вираженими ендотермічними мінімумами за ~ 80 °C, які зумовлені випаровуванням води, за ~ 235 °C – випаровуванням кислот-допантів і летких продуктів зі складу ПАН, широким екзотермічним максимумом у межах ~ 240 – 525 °C, зумовленим процесами зшивання в макромолекулах ПАН завдяки з'єднання двох сусідніх хіноїдних і бензеноїдних кілець [34] та термоокиснювальними процесами пов'язаними з ПАН [39], а також ендотермічним мінімумом за ~ 525 °C зумовленим випаровуванням продуктів деструкції ПАН. Форма ДТА піка в межах ~ 240 – 525 °C може бути зумовлена малим вмістом повітря, а відповідно і кисню в зоні реакції. Подібність ТГ-, ДТГ- і ДТА-кривих термічного аналізу ПАН-ФК, ПАН-АК та ПАН-ЦК засвідчує ідентичність процесів, які відбуваються у разі нагрівання зразків.

Втрата маси зразком ПАН-ЦК відбувається дещо по-іншому особливо в межах ~ 40 – 202 °C. З рис. 1, в бачимо, що початкова втрата маси ($\Delta m = 4,3$ %) відбувається від ~ 40 до ~ 118 °C і описується мінімумом на ДТГ-кривій за 88,6 °C, і відбувається завдяки видаленню вологи з ПАН. Невелика додаткова втрата маси, а саме 3,2 % від 118 до 202 °C та мінімум на ДТГ-кривій за 156,2 °C засвідчує, що зразок ПАН втрачає масу головню завдяки розкладу допанту – ЦК та випаровуванню H_2O , як гідратної оболонки іонів кислоти. Від ~ 202 °C відбувається незначна втрата маси завдяки летким продуктам у складі ПАН до 270 °C і від цієї температури зразок ПАН-ЦК починає активно втрачати масу ($\Delta m = 90,1$ %) аж до 850 °C (див. рис. 1, в і табл. 1). Ці дві останні стадії відповідають процесам, які пов'язані з деструкцією ПАН і відбуваються з різними швидкостями подібно як і для зразків ПАН-ФК і ПАН-АК (див. табл. 2). Визначені за нахилами ТГ-кривих швидкості втрати маси впродовж двох останніх стадій наведено в табл. 2.

З рис. 2 бачимо, що ТГ-, ДТА-, ДТГ-криві композитів Цел/ПАН, отриманих у водних розчинах форміатної (Цел/ПАН-ФК), ацетатної (Цел/ПАН-АК) та цитратної кислот (Цел/ПАН-ЦК), відповідно, практично ідентичні. Точки перетину дотичних ліній 1–8 відповідають початку або завершенню певної стадії втрати маси зразками композитів. Дотичні лінії 2, 4, 5, 6, 7 і 8 до ділянок ТГ-кривої практично відповідають стадіям втрати маси зразками, зумовленими впливом температури нагріву. Як видно з рис. 2, втрата маси зразками композитів є багатостадійним процесом. Перша стадія відбувається в межах ~ 40 – 120 °C ($\Delta m = \sim 6,0$ %), пояснюється видаленням вологи (H_2O), адсорбованої в композиті; друга – в межах ~ 180 – 265 °C ($\Delta m = 18,3$ %) зумовлена термодеструкцією Цел у композиті [13, 21]; третя – в межах ~ 265 – 347 °C ($\Delta m = 9,3$ %) зумовлена продовженням окиснювальної термо-

деструкції Цел, процесами зшивання [34] і початком розкладу ПАН [26], нанесеного на поверхню мікрофібрил Цел, четверта в межах $\sim 347\text{--}445\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 19,8\%$) зумовлена термодеструкцією саме ПАН і продуктів його розкладу [13, 21, 26] і п'ята в межах $445\text{--}690\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 19,8\%$) є продовженням четвертої стадії і відповідає завершенню розкладу ПАН і твердих (осмолених) продуктів його розкладу.

Екзотермічні піки термоокиснювальної деструкції зразків Цел/ПАН-органічна кислота на ДТА-кривих подібні між собою, однак вони відрізняються від піків деструкції зразків ПАН наявністю мінімуму за $346,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 1) і їхні межі зміщені в бік нижчих температур до $\sim 220\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 2). Очевидно, що відмінність між ТГ-, ДТГ- та ДТА-кривими зумовлена наявністю в складі зразків Цел. У межах $\sim 260\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ділянки ДТА-кривих різні, що підтверджує про деяку відмінність у термодеструкції Цел і ПАН в цих межах температур.

З рис. 3 бачимо, що ТГ-, ДТА-, ДТГ-криві зразка Цел, за наявності якої синтезували композити Цел/ПАН. Невелика втрата маси $4,4\%$ зразком чистої Цел на першій стадії до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ головню пов'язана з видаленням води [21]. В межах від 130 до $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається незначна втрата маси ($\Delta m = 1,2\%$) зразком Цел, що може бути зумовлено також виділенням води, яка є поміж нано-фібрилами, які упаковані в мікрофібрили Цел.

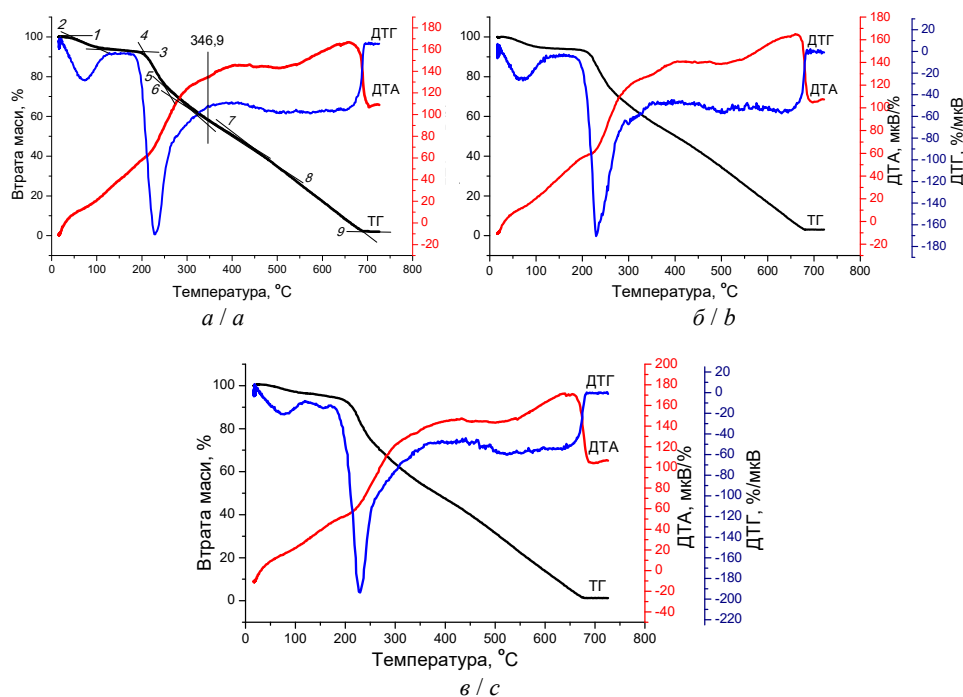


Рис. 2. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразків:
а – Цел/ПАН-ФК; б – Цел/ПАН-АК; в – Цел/ПАН-ЦК.

Fig. 2. TG-, DTA- and DTG-curves of samples:
a – Cel/PAN-FA; b – Cel/PAN-AA and c – Cel/PAN-ЦК.

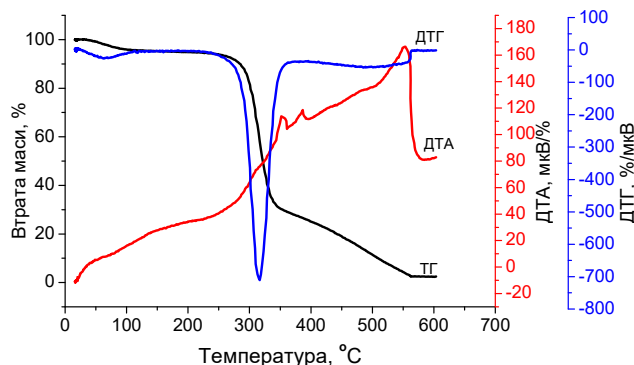


Рис. 3. ТГ-, ДТА- і ДТГ-криві зразка чистої Цел.

Fig. 3. TG-, DTA- and DTG-curves of pure Cel sample.

Термоокиснювальна деструкція Цел, визначена за точкою перетину дотичних проведених до ТГ-кривої, розпочинається за ~ 277 °C відбувається у три стадії і супроводжується втратою маси: в межах $T = 200\text{--}345$ °C ($\Delta m = 62,6$ %); в межах $T = 345\text{--}440$ °C ($\Delta m = 8,0$ %) і в межах $440\text{--}564$ °C ($\Delta m = 22,5$ %). Залишок становить 2,5 %. Як з'ясували автори [21], в процесі деструкції Цел на другій стадії виділяється H_2O та CO_2 і на третій стадії тільки CO_2 . Однак H_2O і CO_2 виділяється також у межах $\sim 250\text{--}490$ °C [21]. Основна стадія процесу термодеструкції Цел описується гострим піком на ДТГ-кривій за $316,6$ °C. Наявність третьої стадії термодеструкції Цел підтверджують два екзотермічні піки ДТА-кривої в межах $\sim 340\text{--}420$ °C подібно як у праці [40].

Початок термоокиснювальної деструкції композитів розпочинається з деструкції Цел [21] (друга стадія див. рис. 2) за ~ 210 °C, що на ~ 100 °C, нижче, ніж деструкція чистої Цел (див. рис. 3). Загалом термодеструкція композитів зміщується в бік менших температур подібно як і деструкція Цел. Третя стадія деструкції композитів складна й охоплює продовження деструкції Цел і процеси зумовлені з початком термоокиснювальної деструкції ПАН, наприклад, структурна деструкція [40]. Останній етап втрати маси простежується приблизно від 480 до 690 °C і відбувається в результаті термоокиснювальної деструкції ПАН і нелетких продуктів його розкладу. Як видно, термічна стабільність Цел помітно зменшується завдяки нанесеного на мікрофібрили шару ПАН. Результати, які ми отримали, узгоджуються з результатами [21].

Максимуми на ДТА- та мінімуми на ДТГ-кривих (див. рис. 2) це два різні процеси, зумовлені синергічним ефектом поєднання Цел і ПАН в композитах Цел/ПАН-органічна кислота на їхню термічну стійкість. Вплив органічних кислот на термічну стійкість зразків ПАН і Цел/ПАН незначний.

Як видно з рис. 1 і 2, всі ДТГ-криві після мінімуму не виходять на рівень базової лінії (див. рис. 1, а), що свідчить про накладання наступного процесу втрати маси на попередній (див. рис. 1 і 2). Незначний нахил ТГ-кривих зразків ПАН, а також Цел/ПАН-ФК і Цел/ПАН-АК в межах $\sim 110\text{--}200$ °C може відповідати випаровуванню крім води з гідратних оболонок іонів кислот-допантів та з міжфібрильних просторів, також частковому випаровуванню кислот-допантів, які

є леткими сполуками на відміну від ЦК, яка за звичайних умов є кристалічною речовиною стабільною до $\sim 153^\circ\text{C}$. Для композиту Цел/ПАН-ЦК властива втрата маси 3,8 % в межах -40 – 120°C . Подібні результати можна спостерігати і для ПАН, допованого ФК та АК. Для зручності аналізу результати подані в табл. 1 попарно ПАН-кислота та Цел/ПАН-відповідна кислота. Сумарна втрата маси $\Delta m_{\text{сум}}$ зразками становить ~ 98 – 99 % (див. табл. 1), залишок – 1,5–2,2 %.

Таблиця 1

Результати аналізу дериватограм досліджуваних зразків

Table 1

Results of the analysis of studied samples derivatograms

Зразок	ДТА-криві		ДТГ-криві		Δm в основних стадіях $\pm 0,5$, %
	$T_{\text{піка}} \pm 0,5^\circ\text{C}$	природа піка	Температурні межі піків $\pm 1,0^\circ\text{C}$	$T_{\text{піка}} \pm 0,5^\circ\text{C}$	
ПАН-ФК	77,5	ендо	39–178	76,5	5,9
	227,4	ендо*	–	–	2,4
	451,1	екзо	178–536	340,1	39,5
	535,6	ендо	536–795	610,3	50,0
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,8
Залишок					2,2
Цел/ПАН-ФК	72,8	ендо	34–110	73,0	6,0
	–*	–	110–180	–	2,6
	216,4	ендо	181–265	227,6	18,3
	309,3	екзо	265–347	–	9,3
	347,0	ендо	347–445	–	19,8
	422,0	екзо	445–540	503,0	–
	508,2	ендо	540–670	573,3	42,0
$\Delta m_{\text{сум}}$					98,0
Залишок					2,0
ПАН-АК	79,0	ендо	33–165	80,1	7,3
	232,3	ендо	166–237	205,0	2,7
	433,0	екзо	239–515	334,1	37,3
	550,0	ендо	526–790	623,3	51,2
$\Delta m_{\text{сум}}$					98,5
Залишок					1,5
Цел/ПАН-АК	68,8	ендо	40–120	69,0	5,4
	–*	–	120–196	–	1,1
	227,2	ендо	196–260	229,4	17,3
	313,7	екзо	260–350	314,2	12,8
	349,3	ендо*	–	–	–
	404,8	екзо*	–	–	18,9
	499,3	ендо	340–500	500,0	42,4
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,9
Залишок					2,1

Закінчення табл. 1

Зразок	ДТА-криві		ДТГ-криві		Δm в основних стадіях $\pm 0,5, \%$
	$T_{\text{піка}} \pm 0,5, ^\circ\text{C}$	природа піка	Температурні межі піків $\pm 1,0, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{піка}} \pm 0,5, ^\circ\text{C}$	
ПАН-ЦК	88,6	ендо	36–118	89,0	4,3
	156,2	ендо	118–203	156,2	3,2
	228,0	ендо	204–275	230,1	2,6
	434,9	екзо	275–541	435,0	35,0
	591,0	ендо	541–800	612,3	52,2
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,3
Залишок					2,7
Цел/ПАН-ЦК	76,7	ендо	42–122	77,4	3,8
	155,0	ендо	122–172	156,0	2,4
	212,0	ендо	205–247	228,3	18,8
	298,3	екзо	247–343	–	20,2
	432,2	екзо	343–465	–	17,4
	496,3	ендо	432–675	523,1	36,3
$\Delta m_{\text{сум}}$					98,9
Залишок					1,1
Цел**	66,1	ендо	30–130	66,0	4,4
	316,2	екзо	250–345	316,6	62,6
	353,8	екзо	345–420	–	8,0
	500,3	екзо	345–560	500,1	22,5
$\Delta m_{\text{сум}}$					97,5
Залишок					2,5

Примітка:

*Піки на ДТГ-кривій не простежуються; ** екзо пік за 386,6 °C в табл. 1 не зазначений.

Таблиця 2

Швидкості відносної втрата маси (ω_m) зразками ПАН-органічна кислота
на різних стадіях термодеструкції

Table 2

The rate of relative mass loss (ω_m) by PAn-organic acid samples
at different stages of thermal decomposition

Зразок	$\omega_m \pm 0,05, \%/xв$		
	1 стадія	2 стадія	3 стадія
ПАН-ФК	0,91	1,43	1,73
ПАН-АК	0,77	1,20	2,13
ПАН-ЦК	0,58	1,23	1,62

Надзвичайно малі втрати маси до ~3,0 % зразками ПАН і Цел/ПАН в межах ~120–209 °C свідчать, що зразки випаровують залишкову воду, частково ФК, АК, як допанти та H₂SO₄, як залишку продукту відновлення АПС.

За результатами опрацювання ТГ-кривих ми визначили швидкості втрати маси досліджуваними зразками в основних стадіях деструкції зразків (див. табл. 2 і 3).

Як видно з табл. 2, швидкість випаровування води на першій стадії є найнижчою для зразка ПАН-ЦК, що очевидно зумовлено вищим ступенем зв'язування молекул H_2O карбоксильними групами ЦК. Нижчою також є швидкість втрати маси на третій стадії деструкції зразка ПАН-ЦК, що може бути зумовлено більшою кількістю водневих зв'язків між макромолекулами ПАН, сформованих у процесі синтезу.

Як видно з даних табл. 2 і 3, тенденція зменшення швидкості втрати води (1 стадія) простежується і для зразків композитів. Найменша швидкість втрати води властива для зразка Цел/ПАН-ЦК (див. табл. 3).

Швидкість втрати маси зразками композитів під час четвертої стадії термодеструкції найвища для Цел/ПАН-ЦК, однак швидкість втрати маси цим зразком під час п'ятої стадії є найменшою серед композитів подібно до зразка ПАН-ЦК (див. табл. 2).

Швидкість втрати маси композитами, зумовлена термодеструкцією Цел, приблизно в чотири рази менша за втрату маси зразком Цел (див. табл. 3), що може свідчити про наявність міжфазової взаємодії між Цел та ПАН. Для виявлення наявності міжфазової взаємодії та її природи ми провели структурні дослідження зразків.

ІЧ-ФП-спектри зразків ПАН і Цел/ПАН, синтезованих в різних органічних кислотах, а також Цел зображено на рис. 4, є ідентичними та відповідають спектрам наведеним в [25, 41–43]. В спектрах наявні всі характеристичні смуги поглинання властиві для поліаніліну (див. табл. 4), а саме: смуга за $\sim 3\,245\text{--}3\,250\text{ см}^{-1}$, яку зачисляють до різних типів внутрішньомолекулярних валентних коливань N–H груп, які пов'язані з водневим зв'язком (H-зв'язком) [21, 25, 40–43]; дуплет смуг за $\sim 1\,577$ та $\sim 1\,475\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням --C=C-- хіноноїдних (Q) і бензеноїдних (B) кілець у макромолекулярному ланцюзі, відповідно [21, 25, 40, 41]; смуга і плече за $\sim 1\,300$ і $\sim 1\,240\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням C–N і C–N⁺ зв'язків, які є ознакою протонованого стану ПАН – наявності його емеральдинової солі (див. табл. 4).

На спектрах композитів простежуються ці ж самі смуги, тільки дещо зміщені в різні боки. Найбільше зміщення властиве для смуг ІЧ-ФП-спектрів Цел/ПАН-ЦК, що може бути зумовлено впливом кислоти-допанта на структуру макромолекулярних ланцюгів ПАН та посиленням H-зв'язку між функціональними групами Цел і ПАН. Підтвердженням композитного характеру зразків Цел/ПАН-органічна кислота є наявність в їхніх спектрах гострої смуги за $\sim 1\,025\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням C–O–C груп Цел [42].

Характеристичні для Цел смуги за (див. рис. 4, з і табл. 4) в спектрах зразків композитів (див. рис. 3, а–в) практично не проявляються за винятком високоінтенсивної смуги за $\sim 1\,025\text{ см}^{-1}$, що зумовлено електромагнітним екрануванням мікрОВОЛОКОН Цел шаром ПАН [12]. Інтенсивність сигналів від поглинання ПАН перевищує інтенсивність сигналів функціональних груп Цел, особливо –O–H груп за $\sim 3\,440\text{ см}^{-1}$ незважаючи на високий вміст Цел $\sim 50\%$ у зразках композитів. Відсутність смуги за $\sim 3\,440\text{ см}^{-1}$ підтверджує сильну міжфазову взаємодію між макромолекулами ПАН і поверхнею Цел завдяки H-зв'язку [42]. Характеристичний пік Цел за $1\,021,8\text{ см}^{-1}$ зі збільшенням кількості функціональних груп зміщується в бік більших значень хвильових чисел до $1\,024,6\text{ см}^{-1}$ для ФК і АК та $1\,032,9\text{ см}^{-1}$ ЦК.

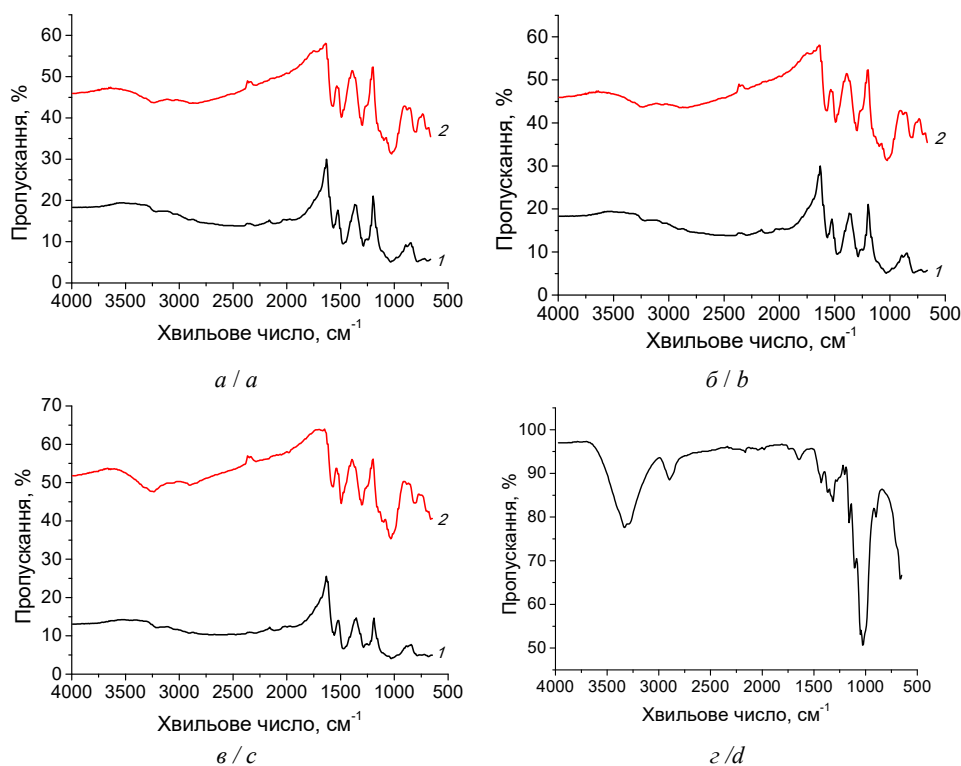


Рис. 4. ІЧ–ФП-спектри зразків ПАН (криві 1) та композитів Цел/ПАН (криві 2) допованих ФК (а), АК (б) та ЦК (в). Для порівняння на рисунку (г) наведено спектр вихідної Цел.

Fig. 4. FTIR-spectra of the PAn (curves 1) and Cel/PAn composites (curves 2) samples doped by FA (a), AA (b) and CA (c). Spectrum of the initial Cel is presented on the figure (d) for comparison.

Таблиця 3

Швидкості відносної втрата маси (ω_m) зразками Цел/ПАН-органічна кислота на різних стадіях термодеструкції

Table 3

Speed of relative mass loss (ω_m) by Cel/PAn-organic acids samples at different stages of thermal decomposition

Зразки	$\omega_m \pm 0,05, \%/xв$				
	1 стадія	2 стадія	3 стадія	4 стадія	5 стадія
Цел/ПАН-ФК	0,84	3,28	1,96	1,32	2,24
Цел/ПАН-АК	0,79	3,73	2,05	1,60	1,73
Цел/ПАН-ЦК	0,40	3,68	2,11	1,76	1,70
Цел	0,59	15,3	1,16	1,46	—

Таблиця 4

Хвильові числа ($\tilde{\nu}$) характеристичних смуг коливань груп атомів, ідентифіковані у ІЧ-ФП-спектрах зразків ПАН і композитів Цел/ПАН-органічні кислоти

Table 4

Wave numbers ($\tilde{\nu}$) of the characteristic bands for the vibrations of groups of atoms identified in the FT-IR spectra of the samples of PAn and Cel/PAn-organic acids composites

Зразки	Коливання груп атомів*					
	N=Q=N _g	N-B-N _g	C-N _g	C-N+• _g	C-N ⁺ _g	C-H _{nm}
	$\tilde{\nu} \pm 0,5, \text{ cm}^{-1}$					
ПАН-ФК	1 557,3	1 475,3	1 285,2	1 235,2	1 117,5	789,3
Цел/ПАН-ФК	1 570,5	1 491,2	1 301,9	1 239,0	1 131,5	802,4
ПАН-АК	1 557,6	1 484,6	1 287,0	1 232,6	1 117,5	792,5
Цел/ПАН-АК	1 567,6	1 494,4	1 291,0	1 232,6	1 131,0	800,5
ПАН-ЦК	1 562,8	1 477,4	1 287,8	1 239,7	1 111,5	784,5
Цел/ПАН-ЦК	1 574,5	1 488,2	1 301,1	1 237,4	1 135,5	799,9

*Примітка:

g – валентні, *n* – площинні, *nm* – позаплощинні, *Q* – хіноїдний цикл, *B* – бензеноїдний цикл.

Зовнішній вигляд широкої смуги поглинання в межах 3 500–1 750 cm^{-1} та зміщення характеристичної смуги коливань *B*-циклу засвідчує про наявність Н-зв'язку між макромолекулами ПАН, кислотою-допантом і мікрофібрилами Цел через взаємодію між N=Q=N групами ПАН, –C(O)ОН групами кислоти та функціональними групами Цел [41, 42]. Широкий характер смуги в межах ~1 200–900 cm^{-1} пов'язаний з високим ступенем делокалізації електрона, який досягається через вищий ступінь окиснення ПАН [40]. Дослідження електропровідних властивостей зразків підтвердило їхній допований органічними кислотами стан як емеральдинову форму ПАН відповідної кислоти (див. табл. 5).

Для підтвердження стану-форми ПАН у синтезованих зразках ми дослідили їхню питому електропровідність і результати записали до табл. 5.

Таблиця 5

Питома електрична провідність зразків ПАН і композитів Цел/ПАН

Table 5

Specific electrical conductivity of the samples of PAn and Cel/PAn composites

Зразок	$\sigma \times 10^{-5}, \text{ См} \times \text{см}^{-1}$
ПАН-ФК	0,58
Цел/ПАН-ФК	0,30
ПАН-АК	0,26
Цел/ПАН-АК	0,06
ПАН-ЦК	0,17
Цел/ПАН-ЦК	0,11
Цел	–

Найвищою питомою електропровідністю володіє зразок чистого ПАН-ФК, меншою – ПАН-АК, і найменшою – ПАН-ЦК, а зразок Цел – діелектрик. Зменшення електропровідності композитів порівняно з чистим ПАН зумовлене вмістом Цел,

яка є деяким бар'єром на шляху протікання електронів. Однак результати свідчать, що ПАН у зразках перебуває у формі-стані емеральдинової солі відповідної кислоти, яка і зумовлює електропровідність ПАН.

Висновки

Окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах форміатної, ацетатної та цитратної кислот синтезовано зразки поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін, в яких поліанілін був допованим у процесі синтезу. За результатами термічного аналізу виявлено тристадійну втрату маси зразками ПАН-органічна кислота та п'ятистадійна втрата маси зразками Цел/ПАН-органічна кислота завдяки двом додатковим стадіям термодеструкції целюлози. За термогравіметричним аналізом визначено швидкості втрати мас зразками поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін у процесі перебігу цих стадій та температурні межі стійкості зразків. З'ясовано, що целюлоза в композитах термодеструктує за значно нижчих температур ніж чиста целюлоза. За допомогою інфрачервоного спектрального аналізу виявили, що між компонентами композитів наявний водневий зв'язок. Дослідження електропровідності зразків довели, що поліанілін у них перебуває у формі емеральдинових солей поліаніліну та відповідних органічних кислот.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34(8). P. 783–810. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>)
2. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. Eftekhari A. // Wiley. 2010. 810 p.
3. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. 2013. Vol. 177. P. 1–47. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>)
4. Du X., Zhang Z., Liu W., Deng Y. Nanocellulosebased conductive materials and their emerging applications in energy devices – A review // Nano Energy. 2017. P. 1–59. (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.001>).
5. Guimard N. K., Gomez N., Schmidt C. E. Conducting polymers in biomedical engineering // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 876–921. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>)
6. Long Y.-Z., Li M.-M., Changzhi Gu C. et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. P. 1415–1442. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>)
7. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // Nanomater. 2013. Vol. 3. P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>)
8. Sen T., Mishra S., Shimpi N. G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 42196–42222. (<https://doi.org/10.1039/c6ra03049a>)
9. Stejskal J., Trchová M., Bober P. et al. Conducting Polymers: Polyaniline. Encyclopedia of Polymer Science and Technology // John Wiley & Sons, Inc. 2015. P. 1–44. (<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst640>)
10. Siró I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // Cellulose. 2010. Vol. 17. P. 459–494. (<https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>)
11. Jawaid M., Khalil A. H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 86. P. 1–18. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>)

12. Casado U. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E. Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers // *Ultrason. Sonochem.* 2014. Vol. 21, Is. 5. P. 1641–1648. (<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.012>)
13. Borsoi C., Zattera A. J., Ferreira C. A. Effect of cellulose Nanowhiskers Functionalization with Polyaniline for Epoxy Coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 364. P. 124–132. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.140>)
14. Wang Z., Carlsson D. O., Tammela P. et al. Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances // *ACS Nano.* 2015. Vol. 9(7). P. 7563–7571. (<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02846>)
15. Dubey N., Kushwaha C. S., Shukla S. K. A review on electrically conducting polymer bionanocomposites for biomedical and other Applications. // *Inter. J. Polym. Mater. Polym. Biomat.* 2019. P. 1–19. (<https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1605513>)
16. Joffre T., Wernersson E. L. G., Miettinen A. et al. Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 74. P. 52–59. (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>)
17. Barik A., Solanki P. R., Kaushik A., et al. Polyaniline–Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite for Cholesterol Detection // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 10, No. 10. P. 6479–6488. (<https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2511>)
18. Liu M. K., He S. X., Fan W. et al. Filter paper-derived carbon fiber/polyaniline composite paper for high energy storage applications // *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 101. P. 152–158. (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.008>)
19. Long C. L., Qi D., Wei T. et al. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24. P. 3953–3961. (<https://doi.org/10.1002/adfm.201304269>)
20. Cerqueira D. A., Valente A. J. M., Filho G. R., Burrows H. D. Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree // *Carbohydr. Polym.* 2009. Vol. 78. P. 402–408. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.016>)
21. da Oliveira R. S., Bizeto M. A., Camilo F. F. Production of Self-Supported Conductive Films based on Cellulose, Polyaniline and Silver Nanoparticles // *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 199. P. 84–91. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.049>)
22. Stejskal J., Trchová M., Sapurina I. Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. Vol. 98. P. 2347–2354. (<https://doi.org/10.1002/app.22144>)
23. Wu X. N., Qian X. R., An X. H. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 92. P. 435–440. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.032>)
24. Yu J., Zhou T., Z. Pang Z., We Q. Flame retardancy and conductive properties of polyester fabrics coated with polyaniline // *Text. Res. J.* 2016. Vol. 86. P. 1171–1179. (<https://doi.org/10.1177/0040517515606360>)
25. Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M. Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59. Pt. 2. P. 414–424. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>)
26. Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Reshetnyak O. V., Błażejowski J. Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glaucanite/Polyaniline Composite // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. P. 497–520. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357>)*
27. Paterno L. G., Manolache S., Denes F. Synthesis of polyaniline-type thin layer structures

- under low-pressure RF-plasma conditions // *Synth. Met.* 2002. Vol. 130. P. 85–97. (PII:S0379-6779(02)00102-9)
28. Ding X., Han D., Zhijuan Wang Z. *et al.* Micelle-assisted synthesis of polyaniline/magnetite nanorods by in situ self-assembly process // *J. Colloid Interf. Sci.* 2008. Vol. 320. P. 341–345. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.004>)
29. Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D. Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline // *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 1763–1770. (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.03.010>)
30. Dou Y.-Q., Zhai Y., Zeng F. *et al.* Encapsulation of polyaniline in 3-D interconnected mesopores of silica KIT-6 // *J. Colloid Interf. Sci.* 2010. Vol. 341. P. 353–358. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.015>)
31. Wang S.-X., Tan Z.-C., Li Y.-S. A Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyaniline/ZrO₂ Composite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92, Is. 2. P. 483–487.
32. Qi Y.-N., Xu F., Sun L.-X. Thermal Stability and Glass Transition Behavior of PANI/ α -Al₂O₃ Composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 94, Is. 2. P. 553–557.
33. Karim M. R., Yeum J. H., Lee M. S., Lim K. T. Preparation of conducting polyaniline/TiO₂ composite submicron-rods by the c-radiolysis oxidative polymerization method // *React. Funct. Polym.* 2008. Vol. 68. P. 1371–1376. (<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.016>)
34. Vohra S., Kumar M., Mittal S. K., Singla M. L. Thermal and electrical behavior of silver chloride/polyaniline nanocomposite synthesized in aqueous medium using hydrogen peroxide // *J. Mater. Sci: Mater Electron* (2013) 24:1354–1360. (<https://doi.org/10.1007/s10854-012-0933-0>)
35. Ding L., Wang X., Gregory R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline-EB/powder // *Synth. Met.* 1999. Vol. 104. P. 73–78. (PII: S0379-6779_99.00035-1)
36. Lu X., Tan C. Y., Xu J., He C. Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants // *Synth. Met.* 2003. Vol. 138. P. 429–440. (PII: S0379-6779(02)00471-X)
37. Kulhánková L., Tokarský J., Matějka V. *et al.* Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films // *Thin Solid Films.* 2014. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006>)
38. Doca N., Vlase G., Vlase T. *et al.* TG, EGA and kinetic study by non-isothermal decomposition of a polyaniline with different dispersion degree // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 97. P. 479–484. (<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0217-y>)
39. Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S. *et al.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* 2010. Vol. 10. P. 904–909. (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.10.020>)
40. Al-Ahmed A., Mohammad F., Ab. Rahman M. Z. Composites of polyaniline and cellulose acetate: preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention // *Synth. Met.* 2004. Vol. 144. P. 29–49. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.01.007>)
41. Chen W., Yu H., Liu Y. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 86. P. 453–461. (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.061>)
42. Stetsiv Yu., Vereshchagin O., Yatsyshyn M., *et al.* Mechanochemical Synthesis and Composite Properties Polyaniline/Cellulose // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2019. Is. 60, Pt. 2. P. 402–413. (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.402>)
43. Qiu B., Xu C., Sun D. *et al.* Polyaniline coating with various substrates for hexavalent-chromium removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>)

SUMMARY

Marta KOLODII¹, Oleg VERESHCHAGIN², Mykhaylo YATSYSHYN¹, Oleksandr RESHETNYAK¹

**THERMAL ANALYSIS OF POLYANILINE AND CELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES,
SYNTHESIZED IN THE WATER SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

²*SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden, Germany
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com*

The samples of polyaniline doped by formic, acetate and citric acids (PAn-FA, PAn-AA and PAn-CA) were synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline using ammonium peroxodisulphate in aqueous 0,5 M solutions of these acids. The composites of the microfibril cellulose with polyaniline doped with abovementioned acids (Cel/PAn-FA, Cel/PAn-AA and Cel/PAn-CA) were synthesized using the same technique.

Thermal analysis of the powder samples was investigated by using Q 1500-D derivatograph in the temperature range of 20°C to 900°C with a heating rate of 10 degrees/min in air atmosphere. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was carried out using spectrophotometer NICOLET IS 10 ATR, in the wavenumber range of 4 000 to 650 cm⁻¹ with scan-step of 4 cm⁻¹. For establishment of resistance of the tablet samples 10-fold measurement was performed with the assistance of Rigol DM 3 068.

Thermal properties of these samples were investigated and compared with the assistance of thermogravimetric analysis. According to results has been established three stage of the weight loss of polyaniline-organic acid samples and five stage of the weight loss of cellulose/polyaniline-organic acid samples due to additional two stage thermal destruction of cellulose. The stages of thermo-oxidative destruction, the temperature limits of the stages and the rate of mass loss during destruction of the samples of polyaniline and cellulose/polyaniline composites were determined by thermal analysis method. It has been shown that thermo-destruction of cellulose in abovementioned composites occurs at much lower temperatures than for pure cellulose. Generally, the thermal destruction of most polyaniline samples (PAn-FA, PAn-AA) to 98–99% occurs under the temperatures to 800°C, while for the PAn-CA sample - to 850°C. The decomposition of cellulose/polyaniline-organic acid composites completes to 650°C. According to FTIR spectra, we come to conclusion that between the components of the composites exist H-bonding. Electrical conductivity of the composites has shown, that they are in the state form emeraldine salts of polyaniline and abovementioned organic acids.

Keywords: polyaniline, cellulose, organic acid, composites, thermal analysis, structure.

Стаття надійшла: 27.06.2019.
Після доопрацювання: 20.07.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.169>

Христина ХРУЩИК, Лідія БОЙЧИШИН

**ЗМІНА МІКРОТВЕРДОСТІ ТЕМПЕРАТУРНО
МОДИФІКОВАНИХ НА РІЗНИХ СТАДІЯХ
НАНОКРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ
Al–Ni–(RE≡Y, Gd) ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ У
ПРОЦЕСІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: hrystynahrushchykchemist@ukr.net*

Досліджено процеси каталітичного виділення водню алюмінієвими аморфними сплавами $Al_{87}Y_3Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_3Ni_8$ в лужному розчині 1 М калій гідроксиду. Методом енергодисперсійного аналізу визначено елементний склад поверхні АМС-електроду до і після реалізації процесу виділення водню в лужному середовищі 1М КОН. Визначено різницю мікротвердості вихідних та термічно модифікованих при температурах фазових переходів АМС на основі Al в інтервалі 1 піку нанокристалізації АМС-електродів до і після процесу виділення водню.

Ключові слова: аморфні металеві сплави (АМС), нанокристали, мікротвердість, реакції виділення водню.

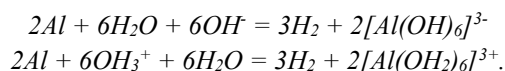
Вступ

Властивості аморфних металевих сплавів (АМС) визначаються природою основного металу, а також композицією легуючих додатків [1, 2]. Змінюючи елементний склад АМС можна розширювати області їх застосування. АМС на основі алюмінію, леговані перехідним та рідкісноземельним елементом можуть проявляти каталітичну дію в різних окиснювально-відновлювальних процесах, в тому числі, в реакціях виділення водню, зберігаючи при цьому високу опірність до корозії [3, 4]. Мета роботи – дослідження аморфних та наноструктурованих сплавів на основі алюмінію, легованих Y та Gd, як електродів виділення водню з лужних розчинів.

Актуальною науковою проблемою є синтез та акумулювання водню сплавами металів. Електрохімічний синтез водню можна регулювати шляхом зміни елементного складу електродів, концентрації електроліту, зміною температури електрохімічної системи [5]. Перспективними для застосування у каталітичних реакціях виділення водню є аморфні металеві сплави, які володіють високою корозійною стійкістю, тому можуть використовуватися як електроди виділення водню в агресивних середовищах в широкому діапазоні рН. Важливим напрямком також є

акумулювання водню, яке відбувається на катоді з можливим утворенням металогідриду.

Відомо, що аморфні металеві сплави на основі алюмінію є достатньо корозійностійкими у середовищах, рН яких є близьким до нейтрального, однак, електроди на основі Al розчиняються у сильно лужних та кислих водних розчинах, внаслідок чого виділяється водень [3–4]:



Гомогенна структура поверхні аморфних сплавів сприяє формуванню суцільної бездефектної захисної плівки і, тим самим, зумовлює високий хімічний опір [6].

Матеріали та методика дослідження

Аморфні сплави на основі Al наступного складу: $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, виготовлені методом швидкого гартування розплаву на обертовому мідному барабані (10^6 K/с) у вигляді стрічки товщиною 30 мкм і шириною 20 мм, передані для дослідження з Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

АМС досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) зі швидкістю нагріву 10 K/хв в Інституті матеріалознавства Сілезького університету із застосуванням калориметра Perkin-Elmer Pyris 1. Із ДСК-кривих (рис.1) визначено температури зародження (T_1), росту (T_2) та формування нанокристалів α -Al (T_3).

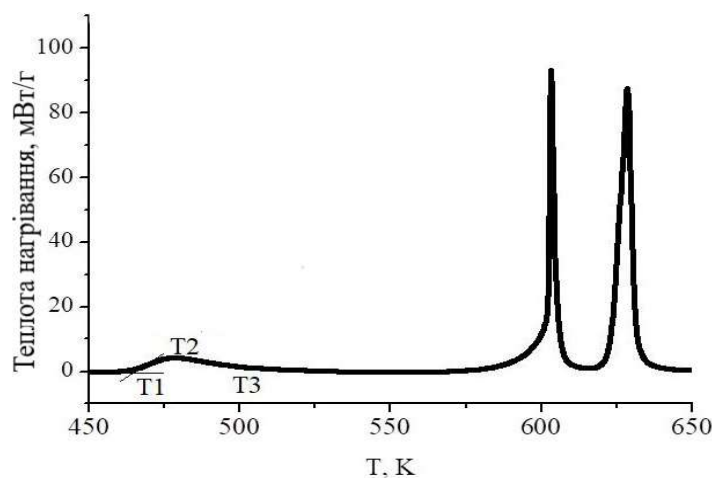


Рис. 1. ДСК-крива АМС на основі алюмінію $Al_{87}Gd_5Ni_8$ зі швидкістю нагріву 10 K/хв.

Fig. 1. DSC-curve of Al-based AMA of $Al_{87}Gd_5Ni_8$ with a heating rate of 10 K/min.

Із ДСК-кривих (рис.1) визначено температури зародження (T_1), росту (T_2) та формування нанокристалів α -Al (T_3). Результати експерименту наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Температури фазових переходів ($T \pm 5K$) АМС на основі Al в інтервалі піку I нанокристалізації АМС за швидкості сканування температури 10 K/хв

Table 1

Temperatures ($T \pm 5K$) of phase transitions of Al-based amorphous alloys at first stage of nanocrystallization of AMAs of heating rate- 10 K/min

АМС	T_1, K	T_2, K	T_3, K
$Al_{87}Y_5Ni_8$	491	501	515
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	441	456	481
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	458	474	491

Термічна обробка зразків АМС електродів для дослідження електрокаталітичного виділення водню проводилася нагріванням АМС у кисневмісному середовищі зі швидкістю нагрівання $1^\circ C/хв$ до T_1, T_2, T_3 .

Для дослідження хімічних процесів виділення водню із лужних розчинів АМС-електроди піддавали циклічній поляризації в потенціостатичному режимі протягом 30 хв. Вимірювання проводили з використанням приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в термостатованій комірці ($T = 293 \pm 0,5 K$) із використанням гальванічного елементу: АМС-електрод|1 М водний КОН|Ag/AgCl/KCl_{нас}. Методом Віккерса приладом ПМТ-3 визначали мікротвердість електродів до і після виділення водню. Морфологію поверхні зразків досліджували за допомогою енергодисперсійного мікроаналізу на базі електронного мікроскопа РЕММА-102-02 [6].

Результати дослідження та їх обговорення

Контроль виділення водню на температурно модифікованих електродах АМС: $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ проводили при потенціалі $-1,2 V$ у потенціостатичному режимі протягом 30 хв. У 1 М розчині КОН, при $T = 15 \pm 1^\circ C$ та $r_{атм} = 751 \pm 5$ мм.рт.ст. Із залежностей густини струму від тривалості реакції розраховували об'єм водню, виділеного з 1 М розчину КОН на АМС-електродах. Результати дослідження подані у таблиці 2. Для оцінки стану електроду до і після електролізу виміряли величини мікротвердості (див. табл. 2).

Температурно модифікований сплав $Al_{87}Gd_5Ni_8$ до T_3 розчиняється у лужному середовищі.

Аналізуючи результати досліджень, видно, що трикомпонентні аморфні металеві сплави: $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$ після термообробки при температурах фазових переходів в інтервалі I піку нанокристалізації АМС, мають вищу мікротвердість, ніж чотирикомпонентний аморфний сплав $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$.

Сплав $Al_{87}Y_5Ni_8$ нагрітий до температури T_3 , тобто сталої нанокристалізації, виділяє відносно велику кількість водню – $1,02$ мл/см² порівняно з іншими АМС і володіє найбільшою мікротвердістю – $3,6$ ГПа. Мікротвердість вихідних та зразків, що піддавали термообробці до температур T_1, T_2, T_3 до і після реалізації процесу виділення водню зменшується на $0,3-0,4$ ГПа, що може свідчити про придатність аморфного сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ до багаторазового застосування.

Таблиця 2

Мікротвердість зразків АМС на основі Al до і після виділення водню та об'єм водню виділеного з 1 М розчину KOH (H_{v1} – мікротвердість АМС до виділення водню, V – об'єм виділеного водню, H_{v2} – мікротвердість АМС після виділення водню)

Table 2

Microhardness of Al-based amorphous alloys before and after the reaction of hydrogen release in alkaline environment (H_{v1} – microhardness of Al-based amorphous alloys before the reaction of hydrogen release, V – volume of hydrogen released, H_{v2} – microhardness of Al-based amorphous alloys after the reaction of hydrogen release)

АМС	Нагрівання до, К	H_{v1} , ГПа	V_{H2} , мл/см ²	H_{v2} , ГПа
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	вихідний	3,52	0,39	3,12
	T ₁ = 491	3,83	0,55	3,3
	T ₂ = 501	3,65	0,35	3,41
	T ₃ = 515	3,88	1,02	3,6
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₈	вихідний	3,23	0,65	1,81
	T ₁ = 441	2,46	1,17	1,58
	T ₂ = 456	2,66	0,97	1,73
	T ₃ = 481	2,97	0,7	1,92
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	вихідний	3,27	0,22	2,58
	T ₁ = 458	3,42	0,82	2,18
	T ₂ = 474	3,87	0,37	1,95
	T ₃ = 491	3,93	–	–

Сплав легований 1 ат.% Gd є менш механічно стійким, ніж сплав, який легований 5 ат.% Y, проте простежується тенденція, що при збільшенні температури термообробки ($T_1 < T_2 < T_3$) Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ мікротвердість збільшується до і після реалізації процесу виділення водню, як вихідних так і термооброблених АМС. За температури зародження нанокристалів T₁ електрод Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ каталізує виділення найбільшої кількості водню – 1,17 мл/см² серед досліджуваних зразків, проте, його мікротвердість – 1,58 ГПа значно менша, ніж у випадку сплаву Al₈₇Y₅Ni₈.

Найвищою мікротвердістю володіють трикомпонентні сплави, які легovanі лише Y або Gd. Мікротвердість внаслідок нагріву до T₃, яка відповідає повному формуванню нанокристалів зростає і становить 3,9±0,5 ГПа. Отже, після першого етапу кристалізації утворюються нанокристали α -Al. Рентгеноструктурний аналіз зразків показав, що в усіх випадках період ґратки Al є вищий, ніж чистого Al (0,40494 нм), що може свідчити про утворення твердого розчину Al(R) [8]. На основі отриманих рентгенівських даних обчислено розмір первинних кристалів Al(R) після термічної обробки після T₃ за методом Холла [11]. Результати цих обчислень подані в таблиці 3.

Розміри кристалітів, розрахованих за даними рентгеноструктурного аналізу, близькі до отриманих за даними електронної мікроскопії (див. табл. 3).

Результати електронної мікроскопії сплаву Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ подані на рис. 2, також підтверджують отримані дані розрахунку розміру нанокристалів у аморфній матриці (див. табл. 3). Крім того, фотографія (рис. 2) служить доказом істинної аморфності вихідних сплавів. Видно темні зерна Al(R), а також світлі та сірі ділянки аморфної матриці, що може бути пов'язано з різним розподілом РЗМ та Ni всередині неї. Це є свідченням процесів структурування аморфної матриці після первинної кристалізації Al(R).

Таблиця 3

Діаметр нанокристалів α -Al утворених внаслідок термообробки при температурі сталої нанокристалізації (T_3) в інтервалі I піку нанокристалізації АМС

Table 3

Temperature of annealing (T_3) and averaged diameter (D) selected Al nanocrystals after the first stage of crystallization of AMA

№	АМА	$T_{\text{annealing}} \pm 1, \text{ K}$	D, нм
1	$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	532	20 ± 4
2	$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	503	9 ± 2
3	$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	510	15 ± 3

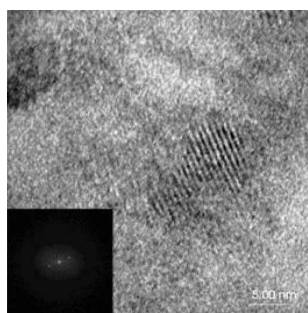


Рис. 2. Мікроструктура АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ відпаленого при 503 К (на вставці – електроннограма зразка). [8].

Fig. 2. Microstructure of $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ AMA annealed at 503 K [8].

Поверхню АМС-електродів дослідили також методом скануючої електронної мікроскопії [9]. Із мікрофотографій (див. рис. 3) видно, що поверхня сплавів окрихчується після процесів виділення водню. Ступінь розтріскування залежить від елементного складу зразків. Часткова заміна ітрію на гадоліній призводить до підвищення стійкості електродів до окрихчення. Подібні результати описано в роботі [10].

Мікротвердості АМС-електродів після електрохімічної реакції знижуються. Це зумовлено розчиненням Al на поверхні електродів [10] як до так і після термообробки. Атомний вміст елементів алюмінієвих аморфних сплавів до і після відпалу за температур T_1 , T_2 , T_3 і наступного виділення водню протягом 30 хв в 1 М розчині КОН поданий в таблиці 4. Результати дослідження поверхні АМС методом X-променевого енергодисперсійного мікроаналізу, показали, що на поверхні зростає вміст Y, Gd та Ni (див. табл. 4).

На мікрофотографіях (див рис. 3) на поверхні простежуються формування зон двох кольорів. Легування лише ітрієм створює дрібнодисперсні ділянки на поверхні АМС-електродів. Сумісне легування Y та Gd приводить до формування протяжних темносірих областей, які збагачені атомами Ni.

Після нагрівання і процесів виділення водню в приповерхневому шарі збільшився вміст нікелю.

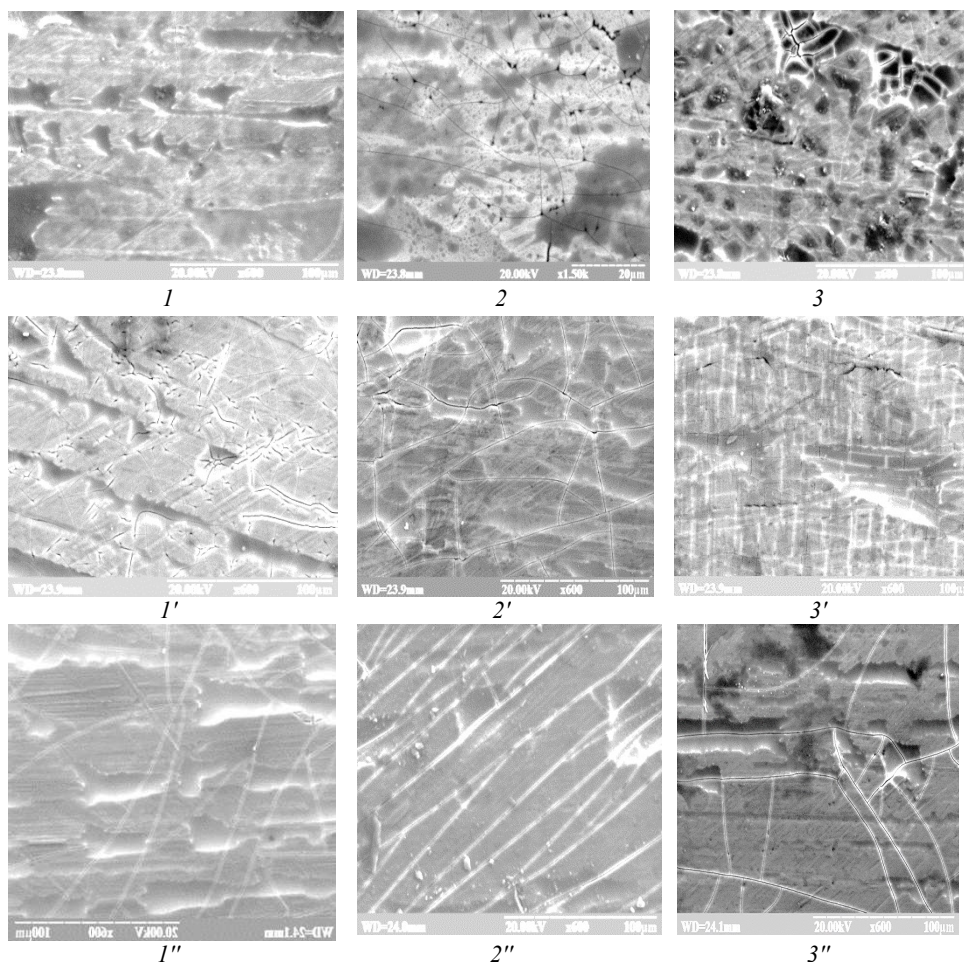


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні аморфних металевих сплавів на основі Al вихідних зразків та нагрітих до температур структуровання у інтервалі I піку нанокристалізації AMC при швидкості сканування температури 10 K/хв та після реалізації процесу виділення водню: 1, 1', 1'' – вихідні зразки AMC $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ відповідно; 2, 2', 2'' – нагріті AMC: $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ до $T_1 = 491, 441, 458$ K відповідно; 3, 3', 3'' – нагріті AMC: $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ до $T_2 = 501, 546, 474$ K відповідно.

Fig. 3. Micrographs of surface of Al-based amorphous alloys, source samples and heated sample to temperature of phase transitions at first stage of nanocrystallization of AMAs and before the reaction of hydrogen release: 1, 1', 1'' – source sample $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ respectively; 2, 2', 2'' – heated $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ to $T_1 = 491, 441, 458$ K respectively; 3, 3', 3'' – heated $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ to $T_2 = 501, 546, 474$ K respectively.

Таблиця 4

Елементний склад вихідних і нагрітих алюмінієвих АМС-електродів після виділення водню (30 хв) при $E = -1,2$ В в 1 М розчині КОН

Table 4

Elemental composition of the heated and used AMA electrodes after the electrochemical reaction of hydrogen evolution (30 min) $E = -1,2$ V in 1M KOH

Сплав	Нагрівання до, К	Вміст елементів в ат%			
		Al	Y	Gd	Ni
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	вихідний	14,77	12,99	–	24,75
	T ₁	19,58	12,45	–	22,20
	T ₂	43,39	9,84	–	21,80
	T ₃	26,80	12,24	–	34,17
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₈	вихідний	24,02	11,54	16,26	13,09
	T ₁	11,93	13,53	3,60	44,17
	T ₂	19,28	11,08	3,37	38,04
	T ₃	13,81	11,73	3,31	22,98
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	вихідний	20,28	–	16,14	24,19
	T ₁	21,72	–	14,68	22,44
	T ₂	23,87	–	14,11	30,52
	T ₃	–	–	–	–

Аналізуючи результати енергодисперсійного мікроаналізу після термообробки і процесів виділення водню простежується тенденція, для АМС Al₈₇Y₅Ni₈ та Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈, які продукують найбільшу кількість водню містять велику кількість ат.% Ni, який ймовірно створює сітку – каркас, який зміцнює АМС-електрод. Отже, збільшення атомного вмісту Ni проводить до збільшення об'єму виділеного водню.

Висновки

Аналізуючи результати досліджень, можна стверджувати, що сплав Al₈₇Y₅Ni₈ внаслідок нагріву до температури сталої нанокристалізації $T_3=515$ К каталізує виділення великої кількості водню – 1,02 мл/см²сек і володіє найбільшою мікротвердістю – 3,6 ГПа. Сплав Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ за температури зародження нанокристалів T_1 каталізує виділення найбільшої кількості водню – 1,17 мл/см²сек із запропонованих досліджуваних зразків, проте, його мікротвердість – 1,58 ГПа помітно нижча аніж у випадку сплаву Al₈₇Y₅Ni₈.

Методом електронної мікроскопії показано, що внаслідок електрохімічної реакції виділення водню з 1 М розчину КОН простежується розтріскування поверхні алюмінієвих аморфних сплавів. Що можна пояснити нестійкістю поверхневих гідроксидно-оксидних шарів. Встановлено, що на поверхні електродів збагачується Y, Gd та Ni внаслідок вибіркового розчинення Al в лужному розчині. Об'єм виділеного водню зростає із збільшенням вмісту Ni під час розчинення алюмінію з поверхні АМС-електродів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bednarska L., Mudry S., Kovbuz M., Kotur B., Hertsyk O., Haneczok G., Karolus M.* Nano-crystallization and structure of $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ amorphous alloy // *J. Non-Crystal. Sol.* 2008. P.354. (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.051)
2. *Snezana M. Miulovic, Sladjana Lj. Maslovara, Ivana M. Perovic, Vladimir M. Nikolic, Milica P. Marceta Kaninski.* Electrocatalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution – Part II // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol.451. P. 220–226. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.056>)
3. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T. H., Kotur B. Ya.* Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure // *Mat. Sci.* 2013. Vol. 48, Is. 4. P. 555–559. (doi: 10.1007/s11003-013-9537-y)
4. *Yao Meng, Leigh Aldous, Stephen R. Belding and Richard G. Compton.* The hydrogen evolution reaction in a room temperature ionic liquid: mechanism and electrocatalyst trends // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol.14. P. 5222–5228. (doi :10.1039/c2cp23801b)
5. *Jorge Macanás, Lluís Soler, Angélica María Candela, Maria Muñoz, Juan Casado,* Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidrox process // *Energy*. 2011. Vol.36. P.2493–2501. (doi: 10.1016/j.energy.2011.01.041)
6. *Chrobak A., Nosenko V., Haneczok G., Boichyshyn L., Karolus M., Kotur B.* Influence of rare earth elements on crystallization of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // *J. Non-Crystal.Sol.* 2011. Vol. 357 Is. 1. P. 4–9. (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.10. 009)
7. *Bednarska L., Galadzhun Y., Gorelenko Y., Kovbuz M., Kotur B.* Influence of annealing on the physical and chemical properties of Fe–Si–B–(Me) amorphous alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 367. Is. 1-2. P. 270–273. (doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.053)
8. *Mika T., Karolus M., Haneczok G., Bednarska L., Lagiewka E., Kotur B.* Influence of Gd and Fe on crystallization of $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous alloy // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. Vol.354, Is. 27. P. 3099–3106. (doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.01.020)
9. *Yuzyak O. Ya., Kurlyak V.Yu.* Fundamentals of electron and scanning probe spectroscopy // *Vyd. LNU im. Ivana Franka*. 2012. P.296. (in Ukrainian)
10. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kotur B.Ya., Nosenko V.K.* Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release // *Mat. Sci.* 2016. Vol. 51, Is. 4. P. 548–554. (doi: 10.1007/s11003-016-9874-8)
11. *Bojarski Z.* Rentgenowska analiza strukturalna / Z. Bojarski, E. Łagiewka. – Katowice: Wyd. Uniwersytetu Śląskiego. 1995. 478 st.

SUMMARY

Khrystyna KHRUSHCHYK, Lidiya BOICHYSHYN

**MODIFICATION OF MICROHARDNESS OF TEMPERATURE MODIFICATE AT DIFFERENT
STAGE OF NANOCRYSTALLIZATION OF THE AMORPHOUS ALLOYS OF SYSTEM
Al–Ni–(RE ≡ Y, Gd) AND THEIR CATALIC ACTIVITY IN HYDROGEN RELEASE PROCESS**

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: hrystynahrushchykchemist@ukr.net*

The properties of the amorphous metallic alloys (AMA) are determined by the nature of the base metal, as well as the composition of alloying additions. Therefore, changing the elemental composition of the AMA it could be expanded the field of their applicability. The amorphous metallic alloys based on aluminum and alloyed with transition and rare-earth metals (RE) can demonstrate catalytic action in various oxidation-

reduction processes, including the hydrogen evolution reactions, while maintaining a high level of corrosion. The purpose of the research work was to investigate electrochemical hydrogen evolution reactions from alkaline solutions by the Al-based amorphous alloys doped with Y and Gd.

Investigated the processes of hydrogen release on aluminum amorphous and nanostructured electrodes $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ in alkaline solution of 1 M KOH. By energy-dispersive X-ray spectroscopy method it was investigated that the surface of electrodes and established that elemental composition before and after the reaction of hydrogen release in alkaline environment. Shown change of microhardness of electrodes after the reaction of hydrogen release.

Analyzing the research results, it can be seen that the $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ alloy during heat treatment at the temperature T_3 (stable nanocrystallization) produces a sufficiently large amount of hydrogen - 1.02 mL/cm²·min and has the highest microhardness of 3.6 GPa. The $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ alloy at the T_1 temperature (nanocrystals origin) produces the largest amount of hydrogen – 1.17 mL/cm²·min among the investigated samples, however, its microhardness is 1.58 GPa much less than in case of the $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ alloy.

By the method of electron microscopy it was shown that due to the electrochemical hydrogen evolution reaction from the 1 M KOH solution, an overstress of the surface of aluminum amorphous alloys is observed. It was established that on the surface of the electrodes the amount of Y, Gd and Ni increases as a result of dissolving Al in an alkaline solution. The volume of released hydrogen increases with an increase of Ni content during aluminum dissolution from the surface of AMA electrodes.

Keywords: amorphous metal alloys (AMA), nanocrystals, microhardness, hydrogen release reactions.

Стаття надійшла 31.07.2019.
Після доопрацювання 15.08.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

УДК 544

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.178>

Олександр РЕШЕТНЯК

**ПРОФЕСОР ЄВГЕН КОВАЛЬЧУК ТА НАУКОВА ШКОЛА
«ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ»:
2019 – РІК ДВОХ ЮВІЛЕЇВ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

Проаналізовано творчий доробок та внесок у розвиток наукової школи «Фізико-хімія полімерів» кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка професора Євгена Ковальчука. Головними напрямками його наукової діяльності було дослідження електрохімічно ініційованої полімеризації вінілових мономерів, синтез та застосування електропровідних полімерів з системою спряжених π -зв'язків, фізична хімія нанорозмірних систем, квантова хімія тощо. Особливу увагу приділено явищу електрохемілюмінесценції та питанням практичного використання електропровідних полімерів та композитів на їхній основі.

Ключові слова: полімеризація, вінілові мономери, електропровідні полімери, електрохемілюмінесценція.

Вступ

Цього року наукова школа “Фізико-хімія полімерів” кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка святкує свій ювілей. Саме 25 років тому вийшли Накази Міністерства освіти України “Про підсумки акредитації вузів України” № 186 від 17.06.1994 р., № 229 від 13.07.1994 р. та № 278 від 3.10.1994 р., які офіційно визнали цю відому як в Україні, так і далеко за її межами, наукову школу. Біля її витоків стояли такі визначні особистості як академік Роман Кучер, професори Олександр Юрженко, Тихон Полонський та Микола Цветков, доценти Мирослава Ковбуз, Георгій Сторож та Ігор Малєєв (рис. 1). Поряд з професором Михайлом Солтисом, доцентами Анатолієм Українцем, Віктором Закордонським, Раїсою Марківською та Валерієм Гнуненком, професор Євген Ковальчук належить до другого покоління науковців кафедри фізичної та колоїдної хімії (рис. 2), які розвинули здобутки своїх вчителів, утвердили та вивели на якісно новий рівень наукову школу кафедри фізичної та колоїдної хімії Франкового Університету.

7 січня 2019 року професорові Є. Ковальчуку виповнилося б **80 років**. Саме на його каденцію як завідувача кафедри (1992–2012 рр.) припадає визнання наукової школи «Фізико-хімія полімерів», тож саме він є її першим офіційним науковим керівником. Тож у цій праці зроблена спроба узагальнити результати наукових

досліджень та внесок у розвиток наукової школи “Фізико-хімія полімерів” кафедри фізичної та колоїдної хімії члена Наукового товариства імені Шевченка, заслуженого професора Львівського національного університету імені Івана Франка Євгена Прокоповича Ковальчука.



Рис. 1. Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії (кінець 1960-их років).

Зліва направо: перший ряд – Георгій Сторож, Емілія Деркач, Тихон Полонський, Роман Кучер; другий ряд – Ярослав Татомир, Галина Білоцька, Микола Цветков, Лідія Сльчишчева, Юрій Мартинюк-Лотоцький, Євген Ковальчук; третій ряд – Йосип Шевчук, Олександра Пожидаєва, Онуфрій Банах, Антоніна Скадова, Михайло Солтис.

Fig. 1. The staff of the Department of Physical and Colloid Chemistry (late 1960s).

From left to right: front row – Georgiy Storozh, Emiliya Derkach, Tykhon Polonskyj, Roman Kucher; second row – Yaroslav Tatomyr, Galyna Belots'ka, Mykola Tsvetkov, Lidiya Yel'chyshcheva, Yuriy Martynyuk-Lotots'kyj, Eugen Koval'chuk; third row – Josyp Shevchuk, Oleksandra Pozhydayeva, Onufriy Banakh, Antonina Skadova, Mykhaylo Soltys.

1. Електрохімічно ініційована радикальна полімеризація вінілових мономерів

У 1961 році професором М. Цветковим було опубліковано результати досліджень полімеризації метилметакрилату під впливом катодного водню – піонерську у Радянському Союзі роботу, присвячену електрохімічній полімеризації [Цветков Н.С. *Высокомолекуляр. соед.* 1961. Т. 3, № 4. С. 549–554]. Було показано, що атомарний водень, який виділяється під час електролізу, ініціює полімеризацію вінілового мономера, яка триває навіть після припинення поляризації електрода. Саме ця робота багато в чому визначила напрями подальших наукових досліджень кафедри фізичної та колоїдної хімії загалом та Євгена Ковальчука зокрема. Розвинувши ідеї та підходи свого вчителя – професора Миколи Цветкова, професором Є. Ковальчуком було вперше:



Рис. 2. Колектив кафедри фізичної та колоїдної хімії (2004–2005 рр.).

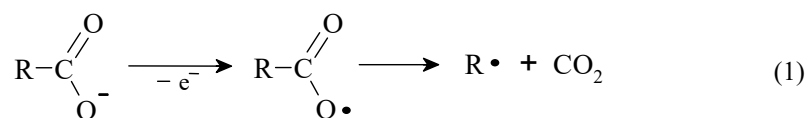
Зліва направо: перший ряд – Зоряна Турик, Ірина Гринчишин, Євген Ковальчук, Лідія Беднарська (Бойчишин), Оксана Герцик; другий ряд – Віра Гаврилів, Анатолій Українець, Віктор Закордонський, Ярослав Ковалишин, Мирослава Ковбuz; третій ряд – Михайло Солтис, Андрій Сітар, Олег Бурка, Василь Сметанецький, Лариса Стеценко; четвертий ряд – Богдан Остапович, Олена Аксіментьєва, Любов Федущинська, Михайло Яцишин.

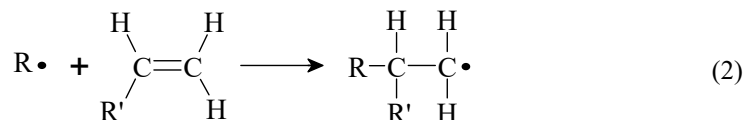
Fig. 2. The staff of the Department of Physical and Colloid Chemistry (2004–2005).

From left to right: front row – Zoryana Turyk, Iryna Grynchyshyn, Eugen Koval'chuk, Lidiya Bednarskay (Boichyshyn), Oksana Hertsyk; second row – Vira Gavryliv, Anatoliy Ukrainets, Viktor Zakordonskyj, Yaroslav Kovalyshyn, Myroslava Kovbuz; third row – Mykhaylo Soltys, Andriy Sitar, Oleg Burka, Vasyl Smetanetskyj, Larysa Stetsenko; fourth row – Bohdan Ostapovych, Olena Aksimentyeva, Lyubov Fedushyn's'ka, Mykhaylo Yatsyshyn.

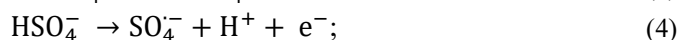
1) запропоновано нові методи ініціювання, досліджено закономірності та визначено кінетичні характеристики радикальної полімеризації вінілових мономерів в умовах анодної поляризації електродів, а саме:

- інтермедіатами електроокиснення карбокси-анонів (електросинтезу Кольбе) у водно-етиленгліколевому середовищі [1–6]





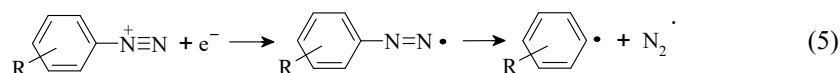
- проміжними частинками окиснення аніонів мінеральних кисневмісних кислот, а саме перхлоратної та сульфатної [7–9]



- електрохімічним окисненням катіонів змінного ступеня окиснення на інертному аноді [10, 11];
- у присутності редокс-системи $Me^{n+} - R-O-O-R$ (де Me^{n+} – іони металів змінного ступеня окиснення, а саме Fe, Ni, Co, V, In, Cu, Cr, Mn та Ce, які генеруються анодним розчиненням відповідного металу; $R-O-O-R$ – пероксосополука, зокрема іони $S_2O_8^{2-}$) [12–15].

2) запропоновано методи отримання метал-наповнених полімерних композитів з рівномірним розподілом частинок наповнювача по всьому об'єму полімерної матриці та запропоновано механізм ініціювання радикальної полімеризації іонами пероксодисульфату в присутності частинок металу [16–22].

3) досліджено кінетичні особливості катодної полімеризації, ініційованої інтермедіатами відновлення солей арендіазонію [23–26]:



4) досліджено особливості відкладення полімерної фази у вигляді плівки на струмопровідних поверхнях (електродах) за електрохімічного ініціювання полімеризації як в розчині, так і в емульсії чи дисперсії мономерів і полімерів. Запропоновано механізм полімеризаційного нанесення, який об'єднує стадії утворення макроланцюгів та їх відкладення на поверхні. Було показано, що плівкоутворення, залежно від фазового стану мономер-полімерної суміші, може протікати за адсорбційно-моношаровим, адсорбційно-рівноважним та коагуляційно-дестабілізаційним механізмами [27, 28].

Результати роботи у даному напрямі були узагальнені Євгеном Ковальчуком у докторській дисертаційній роботі «Електрохімічна полімеризація вінілових мономерів» (1985), основні положення якої знайшли своє відображення також у двох монографіях [29, 30]. Щодо практичної значимості результаті, то їх основна цінність полягає у створенні нових методів ініціювання радикальної полімеризації, які забезпечували високу швидкість конверсії вихідних мономерів (1–12 %/хв), а також реалізації методу полімеризаційного нанесення рівномірного полімерного/композитного шару з захисними, декоративними та спеціальними властивостями на поверхню струмопровідних поверхонь.

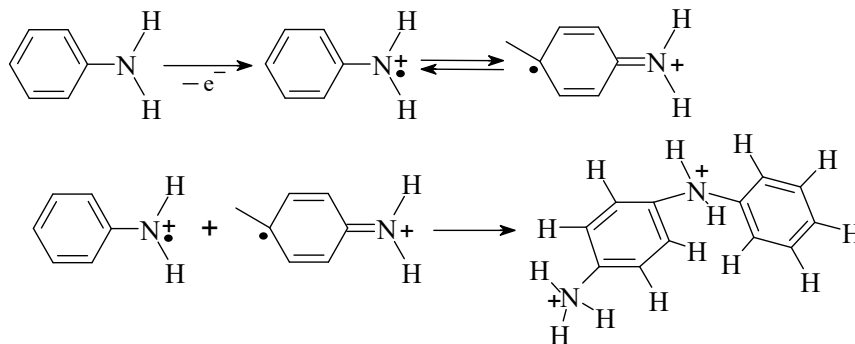
2. Електропровідні полімери

Особливістю характеру професора Є. Ковальчука було бажання завжди йти в ногу з часом, перебувати на вістрі найсучасніших і найперспективніших наукових

пошуків. Тож відкриття 1977 року нового класу високомолекулярних сполук, а саме електропровідних полімерів (ЕПП) з системою спряжених π -зв'язків, не могло залишити його байдужим. Роботи у цій царині почалися з досліджень поліацетилену [31–33], результатом чого стало авторське свідоцтво на спосіб синтезу цього полімеру [34]. Проте надалі увага науковця переключилася на більш «вдячні» та перспективніші об'єкти, а саме поліанілін (ПАН) [35, 36] та його похідні, дослідження яких на кафедрі фізичної та колоїдної хімії продовжується протягом двох останніх десятиліть.

Серед найважливіших досягнень професора Є. Ковальчука в галузі ЕПП можна виділити:

1) Запропонований ним механізм окиснювальної поліконденсації аніліну та його похідних на початкових стадіях процесу. На основі квантово-хімічних розрахунків показано, що як хімічний, так і електрохімічний синтез полімеру є сукупністю процесів перенесення електрона з утворенням первинних частинок у дублетному стані, з їх наступною ізомеризацією, депротонуванням та рекомбінацією [37, 38]:



Аналіз рекомбінації первинних частинок радикальної природи засвідчив, що найімовірнішим є утворення димерів типу “голова до хвоста”, що можливо внаслідок ізомеризації первинних вільних чи катіон-радикалів у частинки хіноїдного типу. Подальше зростання ланцюга до полімерних розмірів є наслідком аналогічної взаємодії по типу “голова до хвоста” між димерними частинками та первинними радикальними частинками (або подібними до них продуктами окиснення димерів).

2) Детально проаналізовано ефекти природи та положення замісника у ароматичному кільці аніліну на протікання окиснювальної поліконденсації відповідного мономеру та структуру одержуваних продуктів [39]. Показано, що наявність сильного електрон-акцепторна, зокрема нітро-групи, унеможливує отримання полімерних продуктів як під час хімічного, так і електрохімічного синтезу незалежно від її положення у ароматичному ядрі [40]. Водночас реакційна здатність похідних аніліну з електрондонорними замісниками визначається не лише перерозподілом електронної густини у молекулі, але й орієнтацією молекул в адсорбційному шарі під час електрохімічної поліконденсації [41].

3) На прикладі люмінолу [42, 43] показано, що шляхом підбору природи і складу водно-органічного розчинника, а також окиснювача, можна здійснити хімічну окиснювальну конденсацію практично будь-яких похідних аніліну. При цьому заміна окиснювача може впливати не лише на вихід, але й структуру поліконден-

сату. Зокрема за використання KIO_3 окиснення люмінолу відбувається по гідразиновій групі, тоді як окиснювальний потенціал $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ достатній для окиснення аміно-групи люмінолу, результатом чого є формування полімеру.

4) Показано, що електроди, модифіковані тонкими плівками ПАн чи його похідних, є перспективними платформами при створенні хемо- та біосенсорів [44–56] для визначення різноманітних неорганічних та органічних аналітів.

Проте поданими вище результатами наукові дослідження професора Ковальчука Є.П. в галузі електропровідних полімерів далеко не вичерпуються. Під його керівництвом проводилися дослідження електрохімічного синтезу нових ЕПП на основі карбазолів, піролу та тіофенів, властивостей полімер-мінеральних композитів, хімічних джерел струму (головно літєвих та магнієвих) на основі електропровідних полімерів [57–61] тощо. Зокрема останні роботи професора Є. Ковальчука [62, 63], які започаткували ще один напрям досліджень наукової школи «Фізико-хімія полімерів», були присвячені дослідженню електрокаталітичних властивостей нанокомпозитів на основі ЕПП та наночастинок благородних металів.

3. Електрохемілюмінесценція

Аналізуючи науковий доробок професора Є.Ковальчука неможливо пройти повз ще один «екзотичний» напрям його наукових досліджень. Йдеться про вивчення електрохемілюмінесценції (ЕХЛ), яка, здавалося б, немає жодного відношення до фізико-хімії полімерів. Проте саме професором Є. Ковальчуком з співробітниками було зафіксовано генерування світлового випромінювання під час електрохімічного синтезу поліаніліну за високих значень потенціалу робочого електрода (понад +1,6 В) [64]. Було з'ясовано, що її джерелом є вторинні перетворення окисненої форми поліаніліну (перніграніліну), а саме деструкція та зшивання полімерних ланцюгів унаслідок їх взаємодії з високореакційноздатними радикальними інтермедіатами окиснення води або фонового електроліту.

Більше того, було встановлено, що ЕХЛ простежється під час електрохімічного ініціювання полімеризації, зокрема під час відновлення аніонів пероксодисульфату у водних розчинах [65, 66] чи катіонів арендіазонію у апротонному середовищі [67, 68], а також окиснення перхлорат-аніонів [69]. Дослідження механізмів цього явища [70–72] показали, що його джерелом є, головню, рекомбінація частинок дублетної природи з утворенням продуктів у збудженому електронному стані. Водночас ті ж високореакційноздатні частинки є ініціаторами полімеризації, а значить при введенні мономерів у систему реакція (1) конкуруватиме з реакцією рекомбінації радикалів з утворенням емітера випромінювання, тобто інтенсивність ЕХЛ зменшуватимуться. У результаті, було запропоновано використати залежність інтенсивності ЕХЛ від концентрації мономера для дослідження кінетики полімеризації, а саме для контролю за процесом зародження полімерних ланцюгів [67, 73, 74].

Було встановлено, що загальним для ЕХЛ як пероксодисульфатів [67], так і солей арендіазонію [73] є експоненціальний вигляд зміни максимальної інтенсивності свічення ($I_{\text{ЕХЛ, max}}$) від концентрації акцептора – мономерів вінілового ряду. Тож аналітичну залежність зміни інтенсивності максимального свічення від концентрації акцептуючих додатків можна записати у вигляді

$$-\frac{dI_{\text{EXЛ, max}}}{dC} = k_{ac} I_{\text{EXЛ, max}} \quad (6)$$

Інтегрування цього рівняння в межах $I_{\text{EXЛ, max}}^0$ до $I_{\text{EXЛ, max}}$ та від $C=0$ до C приводить до інтегрального рівняння, що нагадує рівняння Ламберта–Бера, але відноситься до випромінювання світла:

$$\ln \frac{I_{\text{EXЛ, max}}^0}{I_{\text{EXЛ, max}}} = k_{ac} C \quad (7)$$

Тут $I_{\text{EXЛ, max}}^0$ та $I_{\text{EXЛ, max}}$ – максимальна інтенсивність свічення ($\text{імп} \cdot \text{с}^{-1}$) у відсутності та після додавання акцептора вільнорадикальних частинок, відповідно; C – концентрація акцептора, k_{ac} – константа акцептування ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$), що характеризує реакційну здатність радикалів у реакції з акцепторами (мономерами). Виходячи з рівняння (7), були визначені константи акцептування мономерами вінілового ряду фенільних радикалів та сульфат аніон-радикалів – інтермедіатів одноелектронного електрохімічного відновлення катіонів бензендіазонію (рівняння (5)) чи пероксодисульфат-аніонів



Було з'ясовано, що величина константи акцептування залежить не лише від значень густини струму поляризації та концентрації прекурсорів вільнорадикальних частинок, але й від природи електрода та акцептуючого додатка. При цьому виходи полімерів добре корелюють з величинами констант акцептування.

Дана стаття лише частково охоплює наукові уподобання та здобутки професора Євгена Ковальчука. Отримані ним результати присвячені іншим тематикам, як то квантово-хімічні розрахунки, дослідження нанорозмірних систем, електрохімія органічних сполук (насамперед солей арендіазонію, акридинів, пероксидних сполук), фізико-хімія композитних матеріалів, модифікація поверхні твердого тіла самоорганізованими шарами тощо заслуговують окремого розгляду. Євгена Прокоповича відзначала величезна працездатність, вміння бачити нове у здавалося б добре вивчених об'єктах та, головню, розвинута наукова інтуїція. Як наслідок, його науковий доробок і надалі залишається актуальним. Свідченням цього є дані наукометричної бази Scopus [75]. Починаючи з 1997 року, 46 його робіт, індексованих цією базою, цитувалися понад 300 разів. При цьому максимум цитувань припадає на 2017 рік – рік, коли професора Є. Ковальчука вже 5 років не було з нами (рис. 3).

Ідеї та підходи професора Є. Ковальчука продовжують успішно розвивати його учні. Вшануванням Євгена Ковальчука та визнанням його внеску у становлення наукової школи «Фізико-хімія полімерів» загалом та, зокрема, в розвиток наукового напрямку, пов'язаного з електропровідними полімерами, стала присвячена йому монографія «Розрахунковий та експериментальний аналіз функціональних матеріалів» [76], підготовлена та видана колективом кафедри фізичної та колоїдної хімії у 2017 р.

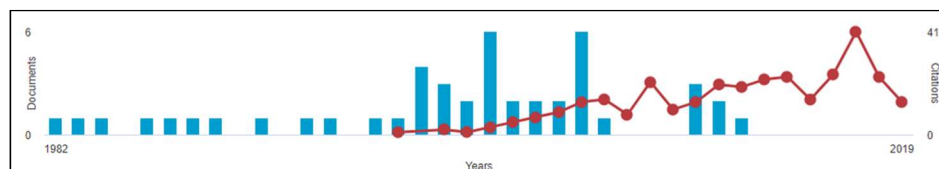


Рис. 3. Публікаційна активність та цитованість праць професора Є. Ковальчука протягом 1982–2019 років за даними наукометричної бази даних Scopus станом на жовтень 2019 року.

Fig. 3. Publication activity and citation of the works of Professor E. Koval'chuk during 1982–2019 as of October 2019 according to the Scopus scientometric database.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Tsvetkov M.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of the polymerization of methyl methacrylate in the water-glycol medium // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1965. – Vol. 8. – P. 24–27 (in Ukrainian).
2. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov M.S.* Anodic polymerization of methyl methacrylate in ethylene glycol solution // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1967. – Vol. 9. – P. 72–75 (in Ukrainian).
3. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of the polymerization reaction of the amides of acrylic and methacrylic acids // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1969. – Vol. 35, Is. 11. – P. 1207–1208 (in Russian).
4. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P., Gnutenko V.A.* Anodic polymerization of acrylamide // *Visnyk Lviv Univ. Ser. khim.* – 1969. – Vol. 11. – P. 64–66 (in Ukrainian).
5. *Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Koval'chuk E.P.* Effect of electrolysis conditions on the kinetics of the anodic polymerization of the amide of acrylic acid // *Synthesis and physico-chemistry of polymers.* Is. 2. – Kiev: Naukova dumka, 1973. – P. 16–20 (in Russian).
6. *Fioshin M.Ya., Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S.* Kinetics of the anodic polymerization of acrylamide // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 10. – P. 1188–1191 (in Russian).
7. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Anodic polymerization of acrylonitrile in a solution of sulfuric acid // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 8. – P. 909–911 (in Russian).
8. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S.* Electrolysis of perchloric acid solutions in the presence of acrylonitrile // *Elektrokhimia.* – 1969. – Vol. 5, Is. 7. – P. 848–850 (in Russian).
9. *Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Koval'chuk E.P.* Electrolysis of ammonium perchlorate solutions in the presence of the methyl ester of acrylic acid // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1975. – Vol. 41, Is. 4. – P. 349–353 (in Russian).
10. *Tsvetkov N.S., Koval'chuk E.P.* Electrochemical initiation of polymerization reaction on the anode // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. B.* – 1969. – Vol. 11, Is. 1. – P. 42–44 (in Russian).
11. *Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Prisyazhnyj V.M.* Polymerization of acrylonitrile during the electrolysis of divalent manganese salts in the presence of oxalic acid // *Ukr. khim. zhurnal.* – 1979. – Vol. 45, Is. 6 – P. 543–546 (in Russian).
12. *Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Gnutenko V.A.* Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. Polymerization of acrylamide on anodes from metals of variable valence // *Elektrokhimia.* – 1977. – Vol. 13, Is. 1. – P. 139–141 (in Russian).

13. Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A., Prykhods'kyj V.S. Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes // Visnyk Lviv Univ. Ser. khim. – 1974. – Vol. 15. – P. 80–84 (in Ukrainian).
14. Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S. Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. II. Kinetic laws of the polymerization of acrylonitrile on a steel anode // Elektrokhimia. – 1976. – Vol. 12, Is 10. – P. 1558–1561 (in Russian).
15. Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S., Polikha V.E. Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. III. Polymerization of acrylonitrile on copper anode // Elektrokhimia. Deposited in VINITI, No. 5393–76 (in Russian).
16. Koval'chuk E.P., Prisyazhnyj V.M., Polikha V.E. Features of production of metal-polymers in the process of cathodic metal deposition // Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim. – 1978. – Vol. 20. – P. 26–30 (in Russian).
17. Koval'chuk E.P., Tsvetkov N.S., Krupak I.N., Prisyazhnyj V.M. The method of coatings production // USSR Copyright Certificate No. 882643. Publ. 23.11.1981. Bulletin No. 43/1981 (in Russian).
18. Koval'chuk E.P., Izenitskiy M.F., Ganushchak N.I., Bilaya Ye.Ye. The method of filled acrylic polymers production // USSR Copyright Certificate No. 1516483 A1. Publ. 23.10.1989. Bulletin No. № 39/1989 (in Russian).
19. Koval'chuk E.P., Plyusnina T.A., Aksimentyeva E.I. A method of conducting metal-filled (co)polymers production // USSR Copyright Certificate No. 1563210 A1. Publ. 08.01.1990 (in Russian).
20. Aksimentyeva E.I., Koval'chuk E.P., Bodakovskaya Yu.V. Composition for metal-polymer coating // USSR Copyright Certificate No. 1587894 A1. Publ. 22.04.1990 (in Russian).
21. Koval'chuk E.P., Kucher R.V., Izenitskiy M.F. Composition for production of filled polymer // USSR Copyright Certificate No. 1599357 A1. Publ. 15.10.1990. Bulletin No. № 38/1990 (in Russian).
22. Plyusnina T.A., Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I. Electrochemical disintegration of indium anodes in the presence of unsaturated compounds // Zhurnal obshchei khimii. – 1992. – Vol. 62, Is. 12. – P. 2653–2655 (in Russian).
23. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Kopylets V.I. et al. Reduction of diazonium salts on a copper cathode in the presence of acrylamide // Zhurnal obshchei khimii. – 1982. – Vol. 52, Is. 11 – P. 2540–2543 (in Russian).
24. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Obushak N.D., Trifonova G.V. Electrochemical reduction of aryldiazonium chlorides in the presence of unsaturated compounds // Zhurnal obshchei khimii. – 1984. – Vol. 54, Is. 10. – P. 2334–2337 (in Russian).
25. Ganushchak N.I., Obushak N.D., Koval'chuk E.P., Fedorov B.S. Interaction of diaryliodonium salts with unsaturated compounds // Ukr. khim. zhurnal. – 1985. – Vol. 51, Is. 10. – P. 1081–1083 (in Russian).
26. Koval'chuk E.P., Mirkind L.A., Aksimentyeva E.I. et al. Features of the formation of polyacrylamide films on copper electrodes in the presence of diazocompounds // Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie. – 1986. – Is. 2. – P. 33–35 (in Russian).
27. Koval'chuk E.P., Fioshin M.Ya., Tsvetkov N.S., Gnutenko V.A. Polymerization of vinyl monomers using soluble anodes. I. Polymerization of acrylonitrile on a steel anode // Elektrokhimia. – 1972. – Vol. 10, Is. 7. – P. 1044–1050 (in Russian).
28. Koval'chuk E.P., Fedonyuk I.K., Krupak I.N. Regularities of the formation of polymeric coating during electrochemical initiation // Vestnik Lvov Univ. Ser. khim.. – 1978. – Vol. 20. – P. 38–42 (in Russian).

29. *Aksimentyeva E.I., Koval'chuk E.P., Mirkind L.A.* Electrochemical polymerization on the surface of metals / Ways of acceleration of the scientific and technological progress in the paint and varnish industry. – Moscow: NIITEKhim, 1985. – P. 9–17 (in Russian).
30. *Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I., Tomilov A.P.* Electrosynthesis of polymers on the metals surface. – Moscow: Khimia, 1991. – 224 p. (in Russian).
31. *Koval'chuk E.P., Aksimentyeva E.I., Plyusnina T.A. et al.* Electrochemical properties of polyacetylene // News of the electrochemistry of organic compounds: XII All-Union Conference on Electrochemistry of Organic Compounds: Abstracts. Moscow-Karaganda, October 10–13, 1990. – Moscow, 1990. – P. 194–195 (in Russian).
32. *Koval'chuk E.P., Pankevich T.V., Krupak I.N. et al.* Electrosynthesis of polyacetylene on metallic surfaces // News of the electrochemistry of organic compounds: XII All-Union Conference on Electrochemistry of Organic Compounds: Abstracts. Moscow-Karaganda, October 10–13, 1990. – Moscow, 1990. – P. 195–196 (in Russian).
33. *Koval'chuk E.P., Kovalyshyn Ya., Klenina O. et al.* Electrochemical synthesis, doping and possibilities of application of polyacetylene // Polish J. Chem. – 2000. – Vol. 74. – P. 1299–1310.
34. *Koval'chuk E.P., Pazders'kyj Yu.A., Aksimentyeva E.I. et al.* The method of the electrochemical deposition of polyacetylene // USSR Copyright Certificate No. 1733437. Publ. 15.05.1992. Bulletin No. 18/1992 (in Russian).
35. *Aksimentyeva E.I., Zakordonskyj V.P., Koval'chuk E.P. et al.* Method of polyaniline production // USSR Copyright Certificate No. 1772110. Publ. 23.04.1993. Bulletin No. 15/1993 (in Russian).
36. *Aksimentyeva O.I., Koval'chuk E.P., Zakordonskyj V.P., Plusnina T.A.* Studies of electrochemical deposition and modification of polyaniline by cyclic voltammetry // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 1992. – Is. 32. – P. 49–54 (in Ukrainian).
37. *Koval'chuk E. P., Whittingham M. S., Skolozdra O. M. et al.* Copolymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation // Mater. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 69, Nos. 1–3. – P. 154–162 ([https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00393-X)).
38. *Koval'chuk E., Golovats'ka N., Blażejowski J.* Analysis of the initial stage of aniline oxidative condensation // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Is. 41. – P. 228–233 (in Ukrainian).
39. *Koval'chuk E., Sribnyj V., Blażejowski J.* Reactivity of aromatic amines in oxidative condensation reactions // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Is. 42, Pt. 1. – P. 142–145 (in Ukrainian).
40. *Koval'chuk E. P., Whittingham M. S., Skolozdra O. M. et al.* Polyaniline and copolymer aniline and ortho-nitroaniline. Part II. Physicochemical properties // Mater. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 70, No. 1. – P. 38–48 ([https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00391-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00391-6)).
41. *Koval'chuk E. P., Stratan N. V., Reshetnyak O. V. et al.* Synthesis and properties of the poly-anisidines // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 142, Is. 4. – P. 217–224 ([https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00748-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00748-2)).
42. *Koval'chuk E., Grynychshyn I.* Chemical oxidation of luminol by ammonium peroxodisulfate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2004. – Vol. 44. – P. 202–208 (in Ukrainian).
43. *Koval'chuk E.P., Grynychshyn I.V., Reshetnyak O.V., Blażejowski J.* Oxidative condensation and chemiluminescence of 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione // Euro. Polym. J. – 2005. – Vol. 41, Is. 6. – P. 1315–1325 (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.01.001>).
44. *Koval'chuk E.P., Grynychshyn I.V., Maksymchuk V.S.* Amperometric glucose sensor on polyluminol platform // Ukr. Khim. Zhurnal. – 2005. – Vol. 71, Is. 7. – P. 46–50 (in Ukrainian).

45. Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L., Błażejowski J. Polymeric platforms for enzymatic electrodes // Visnyk Kharkiv Nat. Univ. – 2005. – No. 648, Khimia. – Is. 12 (35). – P. 68–71 (in Ukrainian).
46. Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L. *et al.* Synthesis and studies of electrically conductive polymer platforms for biosensors // Ukr. Khim. Zhurnal. – 2006. – Vol. 72, Is. 11. – P. 35–42 (in Ukrainian).
47. Koval'chuk E.P., Kovalyshyn Ya.S., Kekis I.V., Lagots'ka R.V. Amperometric ureasic biosensor // Ukr. khim. zhurnal. – 2008. – Vol. 72, Is. 6. – P. 103–106. (in Ukrainian)
48. Grynchysyn I., Koval'chuk E., Maksymchuk V. Electrochemical urea biosensor // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 244–248 (in Ukrainian).
49. Turyk Z., Ostapovych B., Kovalyshyn Ya., Koval'chuk E. Enzymatic electrodes for the determination of aliphatic alcohols // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 279–284 (in Ukrainian).
50. Koval'chuk E., Pereviznyk O., Maksymchuk V., Makarovs'ka R. Electrochemical quartz microbalance ammonia sensor // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2006. – Vol. 47. – P. 290–294 (in Ukrainian).
51. Koval'chuk E.P., Volkov S.V. Electrochemical sensorics // Ukr. Khim. Zhurnal. – 2007. – Vol. 73, Is. 10. – P. 1–31 (in Russian).
52. Koval'chuk E., Błażejowski J. Chemosensorics // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2007. – Vol. 48, Pt. 2. – P. 56–80 (in Ukrainian).
53. Koval'chuk E., Pereviznyk O., Pidlypna N. Heterophasic synthesis and sensory properties of polyanilines // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2009. – Vol. 50. – P. 317–323 (in Ukrainian).
54. Stasyuk N., Smutok O., Gayda G. *et al.* A new bi-enzyme potentiometric sensor for arginine analysis based on recombinant human arginase I and commercial use // J. Mater. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 1, Is. 6A. – P. 819–827.
55. Stasyuk N., Smutok O., Gayda G. *et al.* Bi-enzyme L-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode // Biosens. Bioelectron. – 2012. – Vol. 37, No. 1. – P. 46–52 (<https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.04.031>).
56. Stasyuk N.Ye., Gayda G.Z., Gonchar M.V., Koval'chuk E.P. Amperometric chemosensors for the determination of ammonium ions // Visn. Kharkiv Nat. Univ. Ser. Khim. – 2012. – No. 1026. – Is. 21 (44). – P. 258–263 (in Ukrainian).
57. Koval'chuk E., Stratan N., Błażejowski J. Main aspects of electrochemical oxidation of the isomers of anisidine and its application in magnesium power sources // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2000. – Vol. 39. – P. 297–302 (in Ukrainian).
58. Skolozdra O., Koval'chuk E. Chemical power sources with polyaminophenol cathodes // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2000. – Vol. 39. – P. 336–341 (in Ukrainian).
59. Koval'chuk E.P., Skolozdra O., Reshetnyak O., Błażejowski J. Usage of polyanilines as cathode materials in magnesium power sources // Ukr. Khim. Zhurnal. – 2001. – Vol. 67, Iss. 3–4. – P. 99–103 (in Ukrainian).
60. Stratan N., Koval'chuk E., Kebas G. Electrochemical and chemical oxidation of congo red. The products of its oxidation as a cathode material for the lithium power sources // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2001. – Vol. 40. – P. 221–225 (in Ukrainian).
61. Koval'chuk E., Ostapovych B., Oseledets' M., Turyk Z.L. Chemical power sources with hybrid cathodes on the base of polyaniline and xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Ukr. khim. zhurnal. – 2005. – Vol. 71, Is. 3. – P. 52–56 (in Ukrainian).
62. Koval'chuk E., Koren' Ya. Electrocatalytic activity of polyaniline-gold composite in glucose oxidation reaction // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2013. – Vol. 54, Pt. 2. – P. 290–295 (in Ukrainian).

63. Koval'chuk E., Semenyuk Yu., Pereviznyk O. et al. Catalytic activity of the of polyaniline – nanosized palladium particles composite in the methanol electrooxidation // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2013. – Vol. 54, Pt. 2. – P. 296–303 (in Ukrainian).
64. Skolozdra O., Reshetnyak O., Koval'chuk E. Oxidative destruction as a source of luminescence during electrochemical synthesis of polyaniline // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. – 2002. – Vol. 41. – P. 249–255 (in Ukrainian).
65. Koval'chuk E.P., Luk'yanets V.M., Guzela M.P., Krupak I.N. Electrochemical generation of luminescence at a copper cathode // Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim. – 1980. – Vol. 22. – P. 41–44 (in Russian).
66. Koval'chuk E.P., Luk'yanets V.M., Ridosh M.S., Krupak I.N. Electrochemiluminescence during the electrolysis of aqueous solutions of persulfates // Zhurn. fiz. khimii. – 1982. – Vol. 54, Is. 4. – P. 955–958 (in Russian).
67. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Prisyazhnyj V.M., Obushak N.D. Electrochemiluminescence during the electrolysis of diazonium salts in the presence of free radical acceptors // Ukr. Khim. Zhurnal. – 1982. – Vol. 48, Is. 5. – P. 491–493 (in Russian).
68. Koval'chuk E.P., Ganushchak N.I., Obushak N.D., Krupak I.N. Electrochemiluminescence during the electrolysis of aromatic diazonium salts // Ukr. Khim. Zhurnal. – 1983. – Vol. 49, Is. 2. – P. 161–164 (in Russian).
69. Krupak I.N., Koval'chuk E.P., Pylypyuk T.V. Electrochemiluminescence of perchlorates during cathodic polarization of electrodes // Vestnik Lvov Univ. Ser. Khim. – 1985. – Vol. 26. – P. 31–35 (in Russian).
70. Reshetnyak O.V., Koval'chuk E.P. A possible scheme of electrochemiluminescence generation on platinum cathodes in aqueous solutions of peroxydisulfates // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43. – Iss. 5–6. – P. 465–469 ([https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00138-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00138-2)).
71. Reshetnyak O.V., Koval'chuk E.P., Błażejowski J. Role of molecular oxygen and its active forms in generation of electrochemiluminescence // Russ. J. Electrochem. – 2011. – Vol. 47, No. 10. – P. 1111–1118 (<https://doi.org/10.1134/S102319351110017X>).
72. Reshetnyak O.V., Kozlovs'ka Z.E., Koval'chuk E. P. et al. Spectral features of electrochemiluminescence accompanying reduction of aryldiazonium salts on a copper cathode // Electrochem. Comm. – 2001. – Vol. 3, No. 1. – P. 1–5 ([https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00138-7)).
73. Koval'chuk E.P., Krupak I.N. Studies of the metal / electrolyte solution interface boundary by electrochemiluminescence method // Electrosynthesis. Electrode reactions involving organic compounds. – Moscow: Nauka, 1990. – P. 127–150 (in Russian).
74. Koval'chuk E.P., Reshetnyak O.V. Luminescence in materials science // Visnyk NTU “KhPI”. – 2010. – Thematic Issue “Chemistry, chemical technology and ecology”, No. 47. – P. 108–114 (in Ukrainian).
75. <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55298184400>.
76. Reshetnyak O.V., Zaikov G.E. (Eds.) Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. – 531 p. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357>).

SUMMARY

*Oleksandr RESHETNYAK***PROFESSOR EUGEN KOVAL'CHUK AND SCIENTIFIC SCHOOL
"PHYSICO-CHEMISTRY OF POLYMERS":
2019 – THE YEAR OF TWO ANNIVERSARIES**

*Ivan Franko National University of L'viv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 L'viv, Ukraine
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua*

The creative work and contribution of the professor Eugen Koval'chuk to the development of the Scientific School "Physico-Chemistry of Polymers" of the Department of Physical and Colloid Chemistry of Ivan Franko National University of L'viv has been analyzed. Results of the studies of electrochemical initiation of polymerization of vinyl monomers and synthesis of electric conductive polymers with a system of conjugated π -bonds have been reviewed in detail, namely: 1) methods of the initiation of polymerization by free radicals which generated during the electrochemical oxidation of carboxy-anions (Kolbe electrosynthesis), anions of perchlorate and sulfate acids, in the Me^{n+} R–O–O–R redox system (where the Me^{n+} are ions of the metals with variable oxidation degree, namely Fe, Ni, Co, V, In, Cu, Cr, Mn and Ce, which are generated by the anodic dissolution of metal; R–O–O–R – peroxycompounds, in particular $S_2O_8^{2-}$ -ions), and also during electroreduction of arendiazonium salts; 2) the proposed models of polymerization deposition of polymers on the surface of electric conductive substrates; 3) methods of production of metal-filled polymeric compositions with equable distribution of particles in the polymeric matrix and proposed mechanism of the initiation of radical polymerization by peroxodisulfate-ions in the presence of metal particles; 4) the proposed mechanism of oxidative polycondensation of aniline and its derivatives at the initial stages of the process; 5) influence of the nature and position of substituent in the aromatic ring of aniline on the proceedings of oxidative polycondensation of monomer and structure of produced products etc. Particular attention has been given on the practical applications of electric conductive polymers in chemical power sources and sensorics, and also on the electrochemically generated luminescence (ECL). It particular, the generation of light radiation during electrochemical synthesis of polyaniline under high (more than +1.6 V) values of the potential of a working electrode and the proposed method of the initiation of polymer chains on the base of ECL intensity dependence on concentration of monomer (at the electrochemical initiation of polymerization) are considered.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, conducting polymers, electrochemiluminescence.

Стаття надійшла 24.07.2019.
Після доопрацювання 21.08.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.

МАТЕРІАЛИ

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.193>

**ГАЛИНА МІДЯНА
(ДО 60-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**



Директор Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, дійсний член Наукового товариства імені Шевченка, старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук Галина Григорівна Мідяна у липні цього року зустрічає свій ювілей.

Народилася Галина Григорівна 20 липня 1959 року в с. Черніїв Івано-Франківського району Івано-Франківської області у сім'ї, де завжди панувала любов і повага до людей, навчання та праці. У такій атмосфері вона зростала і цей позитивний настрій дотепер передає всім, з ким спілкується щодня. Ще під час навчання у середній школі проявляла неабияку зацікавленість до хімії, предмету, який згодом став улюбленим, а відтак мав вирішальний вплив на вибір майбутньої професії. А тому після успішного закінчення у 1976 році Черніївської середньої школи із золотою медаллю Галина Григорівна вступила на перший курс хімічного факультету Львівського державного університету імені Івана Франка, який закінчила у 1981 році, отримавши кваліфікацію «Хімік. Викладач хімії».

Розпочала свою наукову і трудову діяльність Галина Григорівна Мідяна у відділі хімії окислювальних процесів Інституту геології та геохімії горючих копалин

АН УРСР на посаді інженера як молодий спеціаліст за скеруванням Міністерства освіти УРСР. У 1983 р. вступила до аспірантури без відриву від виробництва за спеціальністю «Фізична хімія». В зв'язку з реорганізацією Інституту геології і геохімії горючих копалин АН УРСР та утворенням з ініціативи академіка АН УРСР, доктора хімічних наук, професора Романа Володимировича Кучера Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР з 1986 р. працює на посаді інженера спочатку відділу хімії окислювальних процесів, а з 1987 р. по 1992 р. – інженера відділу хімії і біотехнології горючих копалин цього ж Відділення.

У 1989 р. Галина Григорівна захищає кандидатську дисертацію на тему: «Вплив природи розчинників на реакцію епоксидування олефінів надкислотами» під керівництвом академіка АН УРСР, доктора хімічних наук, професора Романа Володимировича Кучера та кандидата хімічних наук, доцента Романа Григоровича Макітри.

З 1992 р. по 1993 р. Г. Г. Мідяна працювала на посаді молодшого наукового співробітника відділу хімії і біотехнології горючих копалин Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, з 1994 р. – наукового співробітника, а з 2001 р. – старшого наукового співробітника цього ж відділу.

У 2005 році Вища атестаційна комісія України затверджує Г. Г. Мідяну у вченню званні старшого наукового співробітника зі спеціальності «Фізична хімія».

Свою наукову і трудову діяльність Галина Григорівна успішно поєднувала з адміністративною, адже з 1994 р. по 2006 р. виконувала обов'язки ученого секретаря Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, з 2006 р. – керівника Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, а у 2011 році затверджена на посаді директора цієї ж установи.

Вся наукова діяльність Галини Григорівни Мідяної нерозривно пов'язана з Відділенням ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, в якому вона працює понад 40 років в рамках актуального і перспективного наукового напрямку – фізична хімія розчинів. Разом з керівником, учителем та наставником, доктором хімічних наук, доцентом Романом Григоровичем Макітрою впродовж багатьох років досліджувала вплив розчинників на кінетику хімічних реакцій, опрацьовуючи одержані дані на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою багато-параметрових рівнянь. З використанням такого принципу опрацьована модель фізико-хімічної взаємодії в розчинах, що дає можливість кількісно узагальнювати дані з впливу фізико-хімічних властивостей органічної фази на низку фізико-хімічних процесів, в т. ч. на величини коефіцієнтів розподілу в екстракційних системах, набрякання полімерів та вугілля, екстракцію вугілля. Вперше у світовій практиці в Інституті геології і геохімії горючих НАН України такий підхід був застосований до різних термодинамічних рівноважних процесів (розподіл речовин між двома фазами, розчинність газів у різних розчинниках та ін.). Результати багаторічних наукових досліджень і системних напрацювань Галини Григорівни Мідяної характеризуються комплексністю, системністю та оригінальністю авторського підходу; вони знайшли відображення у понад 180 наукових публікаціях, з яких більше 45 робіт за останніх 5 років.

Грунтовною монографією за участі вченої є «Вплив розчинників на деякі радикальні реакції» («Influence of the solvents on some radical reactions» / Makitra R.G.,

Midyana G.G., Bazylyak L.I., Zaikov G.E. // Chemistry Research and Applications Series, Nova Science Publ., New York, 2010). Основою даної монографії є обробка низки експериментальних даних, в результаті якої доведено, що природа реакційного середовища має значний вплив як на швидкість, так і на механізм гомолітичних реакцій. Такий вплив можна кількісно пов'язати з фізико-хімічними характеристиками середовища на основі принципу лінійності вільних енергій з використанням багатопараметрових рівнянь.



Р. Г. Макітра

Г. Г. Мідяна

Монографії, в яких описані результати досліджень Г. Мідяної та Р. Макітри з вивчення впливу розчинників на кінетику хімічних реакцій з використанням принципу лінійності вільних енергій за допомогою багатопараметрових рівнянь.

Участь Г. Г. Мідяної у науково-дослідних роботах в рамках важливих наукових національних програм, зокрема «Програми невідкладних заходів з запобігання загостренню екологічної та соціальної ситуації у м. Бориславі», затвердженої Постановою Кабінету Міністрів України від 29. 11. 2001 р. № 544 – р., Комплексної програми наукових досліджень НАН України «Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд» («Ресурс–2»), Цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Нанотехнології та наноматеріали» підтверджує її уміння формулювати та вирішувати наукові проблеми.

Галина Григорівна Мідяна є не тільки знаним фахівцем своєї справи, а й прекрасним адміністратором, вимогливим і відповідальним керівником, сумлінне ставлення якого до своїх обов'язків надають їй авторитету та поваги серед колег і друзів. У колі дослідників хімії Галині Григорівні Мідяній належить почесне місце. Вона заслужено користується авторитетом серед хімічної громадськості України та колег поза її межами. Зокрема, творчо і плідно працює з ученими Польщі, Грузії, Молдови, Німеччини та інших країн. Активний учасник багатьох міжнародних та вітчизняних наукових конференцій, симпозіумів, зібрань, присвячених актуальним проблемам хімічної науки. Під її керівництвом були організовані і проведені конференції «Наукові читання», приурочені до 20-ї та 25-ї річниць з дня заснування Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Галина Григорівна Мідяна є не тільки директором Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, але й проводить значну науково-організаційну роботу поза його межами – вона є членом редакційної колегії «Збірника наукових

праць НТШ. Серія Хемічна», а також дійсним членом Наукового Товариства імені Шевченка.



Г. Мідяна під час виступу на форумі до Всесвітнього дня жінок в науці «Жінка в науці» (м. Львів, 2019 р.)



Г. Мідяна з колегами: дійсним членом НТШ М. Ковбуз, членом НТШ О. Герцик, дійсним членом НТШ, заступницею голови НТШ та організатором форуму до Всесвітнього дня жінок в науці «Жінка в науці» Л. Бойчишин у Будинку вчених (м. Львів, 2019 р.)

Як вдячна учениця і справжній патріот Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України завжди дбає про добру і світлу пам'ять своїх попередників. За її ініціативою спільно з Науковим товариством імені Т. Г. Шевченка неодноразово проводилися урочисті академії, присвячені світлій пам'яті ініціатора створення нашої організації – академіка АН УРСР, доктора хімічних наук, професора Романа Володимировича Кучера. За її ініціативи і сприяння збережена для науковців Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України і передана у користування наукова бібліотека доктора хімічних наук Романа Григоровича Макітри.

Як людина з відкритою і щирою душею, доброзичлива, інтелігентна, дотепна і приємна у спілкуванні, знайшла відклик в серцях учнів медичного училища центру «Медик», які з особливою теплою згадують свого наставника і по сьогоднішній день. Любов до педагогіки, дар доступного пояснення складних питань під час читання курсу лекцій з дисципліни «Хімія», цікаве спілкування з студентами, до яких завжди ставилася як до рівних, додають поваги Галині Григорівні як мудрому педагогу і наставнику, якого поважають і завжди згадують з особливою теплою вдячні учні.

Постійно дбаючи про наукову зміну, Г. Г. Мідяна приділяє велику увагу вихованню молодого покоління дослідників у своїй установі, підготовці наукових кадрів вищої кваліфікації. Під її керівництвом працюють аспіранти, які успішно захищають дисертаційні роботи на засіданнях спеціалізованих вчених рад при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України.



Галина Мідяна з дійсним членом НТШ, доцентом кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка к.х.н. Мирославою Ковбуз під час конференції «Наукові читання», приуроченої до 25-ої річниці з дня заснування Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України (листопад, 2011 р.).

Багатогранна наукова та науково-організаційна робота Галини Григорівни Мідяної відзначена нагородами та відзнаками різного рівня. Зокрема, вона нагороджена Грамотою Верховної Ради України за заслуги перед Українським народом (2013 р.), Ювілейною Почесною грамотою Президії НАН України до 100-річчя НАН України (2018 р.); має Подяку від ЗНЦ НАН і МОН України за вагомі особисті досягнення в науковій діяльності та активну громадську роботу (2019 р.); є лауреатом «Премії Львівської облдержадміністрації та Львівської обласної ради відомим вченим та знаним фахівцям за вагомий науковий доробок, який сприяє прискоренню соціально-економічних перетворень та розвитку науки в регіоні, державі» (2011 р.); отримала «Подяку Голови обласної державної адміністрації за вагомі досягнення у науковій та науково-організаційній роботі» (2012 р.), подяку міського голови м. Львова «За вагомий внесок в розвиток науки, багатолітню сумлінну науково-організаційну працю та з нагоди Дня науки» (2017 р.); є лауреатом «Премії IARTAS «Golden Fortune» (2011 р.).

Директор, жінка, вдячна донька, любляча дружина, турботлива, дбайлива мати і прекрасна бабуся – таке нелегке покликання, яке вона виконує з гідністю, любов'ю і терпінням... Разом з чоловіком Степаном Мідяним (доцент кафедри біологічної та загальної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького) народили та виховали двох прекрасних дітей – доньку Ірину (хімік) та сина Романа (програміст). Сьогодні Галина Григорівна вже є бабусяю маленького Маркіяна. Час дозволяє завжди проводити в колі найрідніших та найдорожчих їй людей, любить подорожувати теренами України та Європи.

Галина Григорівна є не тільки фахівцем своєї справи, прекрасним адміністратором, а й людиною, яка любить життя в усій його багатогранності, вміє бачити його красу та радіти йому. Харизматичний та успішний керівник, мудрий на-

ставник, який з відповідальністю, ентузіазмом та ініціативністю працює над успішним розвитком Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, докладає чимало зусиль для вироблення фахової концептуалізації новочасних завдань, постійно дбає про високий імідж своєї рідної Установи у просторі української та світової науки, володіє талантом наукового менеджера, виваженого керівника, особливим вмінням працювати з людьми і винятковою здатністю їх розуміти. Її мрією є бачити своє рідне Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України у числі найуспішніших організацій, а його співробітників – у числі найбагатших. Ми переконані, що під керівництвом Галини Григорівни Мідяної в нашої організації такий день настане.

Вельмишановна Галино Григорівно! Прийміть щирі, сповнені поваги вітання з нагоди Вашого ювілею з побажаннями міцного здоров'я, особистого щастя, доброго настрою та благополуччя, довгих щасливих років життя, вдосталь посмішок, сонячних днів, вдалих ситуацій, успіху, любові, підтримки, вірних друзів, геніальних ідей, цікавих занять, сили та оптимізму!

Нехай летять собі літа –
нам зупинити їх не вдасться;
Хай буде істина проста:
Чим більше літ – тим більше щастя!
Людської шани зичимо, й тепла,
Достатку й злагоди в родині,
Журба що в безвість відійшла,
А радість жила в кожній днині!

Лілія Базиляк

ЗМІСТ

Микола КОРОТКИХ, Геннадій РАСНКО, Вагіз САБЄРОВ, Олесь ШВАЙКА. Енергії димеризації як вагомий чинник стабільності карбенів. I. Імідазол-2-ілідени	7
Микола КОРОТКИХ, Геннадій РАСНКО, Вагіз САБЄРОВ, Василь ЄНЯ, Наталія ГЛИНЯНА, Максим НЕЧИТАЙЛОВ, Олесь ШВАЙКА. Енергії димеризації як вагомий чинник стабільності карбенів. II. N,N'-дизаміщені азолілідени та системи з підвищеною електронодонорністю	23
Микола КОРОТКИХ, Геннадій РАСНКО, Вагіз САБЄРОВ, Василь ЄНЯ, Артур КНІШЕВИЦЬКИЙ, Олесь ШВАЙКА. Енергії димеризації як вагомий чинник стабільності карбенів. III. Конденсовані та новітні високоелектронодонорні системи	35
Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Богдан КОТУР, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ. Фазові рівноваги та кристалічні структури тернарних сполук у системі Dy–B–C при 1200 К	45
Ярослава ЛОМНИЦЬКА, Марія ДЗЕВЕНКО, Анастасія КУШНІР. Взаємодія танталу та ванадію з великим вмістом фосфору	56
Галина МІДЯНА, Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Олена КАРПЕНКО, Ігор СЕМЕНЮК, Олена ПАЛЬЧИКОВА. Вплив реакційного середовища на процес екстракції гліколіпідів бактерій роду <i>Pseudomonas</i>	64
Мирослав ХОМА, Світлана ГАЛАЙЧАК, Василь ІВАШКІВ, Мар'ян ЧУЧМАН, Юлія МАКСІШКО. Вплив сульфідів заліза на швидкість окисно-відновних процесів на сталях різної структури у хлоридно-ацетатних розчинах	71
Олена РІДКА, Василь МАТІЙЧУК, Ірина СОБЕЧКО, Надія ТИЩЕНКО, Ростислав КОСТЮК, Володимир ДІБРІВНИЙ, Валентин СЕРГЕЄВ. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках	80
Володимир ДУТКА, Галина МІДЯНА, Олена ПАЛЬЧИКОВА, Юрій ДУТКА, Ірина НАГОРНЯК. Окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою в різних органічних розчинниках	89
Оксана ГЕРЦИК, Тетяна ГУЛА, Лідія БОЙЧИШИН, Мирослава КОВБУЗ, Наталія ПАНДЯК. Модифікація аморфних сплавів на основі алюмінію олігомерними покриттями	101
Ярослав КОВАЛИШИН, Іванна ТЕРЕНЯК, Михайло ГОНЧАР, Олександр РЕШЕТНЯК, Іван САЛДАН. Окиснення альдегідів на PAN–ВНТ-електроді декорованому дрібнодисперсними частинками платини	112
Мирослава ГОРЯЧА, Галина НИЧИПОРУК, Райнер ПЬОТТГЕН, Василь ЗАРЕМБА. Кристалічні структури фаз системи $GdCuIn_{1-x}Al_x$	122
Михайло ЯЦИШИН, Вероніка ДОЖДЖАНИК, Соломія НЕСТЕРІВСЬКА, Нестор ГЕРМАН, Роман СЕРКІЗ, Наталя ДУМАНЧУК, Олександр РЕШЕТНЯК. Синтез композитів цеоліт/поліанілін та їхнє застосування для видалення Cr (VI) із водних розчинів	130

Ольга ЖАК. Новий тернарний фосфід гафнію зі структурою типу Fe_2P	144
Марта КОЛОДІЙ, Олег ВЕРЕЩАГІН, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК. Термічний аналіз поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін, синтезова- них у водних розчинах органічних кислот	152
Христина ХРУЩИК, Лідія БОЙЧИШИН. Зміна мікротвердості температурно моди- фікованих на різних стадіях нанокристалізації аморфних сплавів системи Al-Ni-(RE=Y, Gd) та їх каталітична активність у процесі виділення водню	169
Олександр РЕШЕТНЯК. Професор Євген Ковальчук та наукова школа «Фізико- хімія полімерів»: 2019 – рік двох ювілеїв	178

М А Т Е Р І А Л И

ГАЛИНА МІДЯНА (до 60-річчя з дня народження)	193
ЗМІСТ	199

CONTENTS

Nikolai KOROTKIKH, Gennady RAYENKO, Vagiz SABEROV, Oles SHVAIKA. Dimerization energies as an important factor of carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes.....	7
Nikolai KOROTKIKH, Gennady RAYENKO, Vagiz SABEROV, Vasyl YENYA, Nataliya GLINYANAYA, Maxim NECHITAILOV, Oles SHVAIKA. Dimerization energies as an important factor of carbene stability. II. N,N'-disubstituted azolyidenes and systems with increased electron donating ability.....	23
Nikolai KOROTKIKH, Gennady RAYENKO, Vagiz SABEROV, Vasil ENYA, Arthur KNISHEVITSKY, Oles SHVAIKA. Dimerization energies as an important factor of carbene stability. III. Fused and novel electron donating systems.....	35
Volodymyr BABIZHETSKYY, Bogdan KOTUR, Volodymyr LEVYTSKYY. Phase equilibria and crystal structure of the ternary compounds in Dy–B–C system at 1270 K	45
Yaroslava LOMNYTSKA, Mariya DZEVENKO, Anastasiya KUSHNIR. The interaction of tantalum and vanadium with high content of phosphorus.....	56
Galyna MIDYANA, Tetyana POKYNBRODA, Olena KARPENKO, Ihor SEMENIUK, Olena PAL'CHIKOVA. The influence of the reaction medium on the extraction process of glycolipids of the <i>Pseudomonas</i> bacteria.....	64
Myroslav KHOMA, Svitlana HALAICHAK, Vasyl IVASHKIV, Maryan CHUCHMAN, Yuliya MAKSHISHKO. Influence of iron sulfides on rate of oxidation-reduction processes on steels different structures in chloride-acetate solutions.....	71
Olena RIDKA, Vasyl MATIYCHUK, Irina SOBECHKO, Nadiia TYSHCHENKO, Rostislav KOSTYUK, Volodymyr DIBRIVNYI, Valentin SERGEEV. Thermodynamic properties of saturated solutions of methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-ethraidropyrimidine-5-carboxylate in organic solvents	80
Volodymyr DUTKA, Galyna MIDYANA, Olena PAL'CHIKOVA, Yuriy DUTKA, Iryna NAGORNYAK. Influence of the organic solvents on rate of oxidation of the quinoline by peroxydecanic acid	89
Oksana HERTSYK, Tetiana HULA, Lidiya BOICHYSHYN, Myroslava KOVBURZ, Nataliia PANDIAK. Modification of amorphous alloys based on aluminum by oligomeric coatings.....	101
Yaroslav KOVALYSHYN, Ivanna TERYENYAK, Mykhailo GONCHAR, Oleksandr RESHETNYAK, Ivan SALDAN. Aldehydes oxidation on PAN-CNT-electrode decorated with extrafine platinum particles	112
Myroslava HORIACHA, Galyna NYCHYPORUK, Reiner PÖTTGEN, Vasyl ZAREMBA. The crystal structures of the phases in the GdCuIn _{1-x} Al _x system	122
Mykhaylo YATSYSHYN, Veronika DOZHDZHANYK, Solomiia NESTERIVS'KA, Nestor GERMAN, Nataliya DUMANCHUK, Roman SERKYZ, Oleksandr RESHETNYAK. Synthesis of the zeolite/polyaniline composites and their application for the disposal of Cr(VI) from water solutions.....	130

Olha ZHAK. New ternary hafnium phosphide with the Fe ₂ P crystal structure	144
Marta KOLODII, Oleg VERESHCHAGIN, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK. Thermal analysis of polyaniline and cellulose/polyaniline composites, synthesized in the water solutions of organic acids.....	152
Khrystyna KHRUSHCHYK, Lidiya BOICHYSHYN. Modification of microhardness of temperature modificate at different stage of nanocrystallization of the amorphous alloys of system Al–Ni–(RE ≡ Y, Gd) and their catalic activity in hydrogen release process	169
Oleksandr RESHETNYAK. Professor Eugen Koval'chuk and scientific school "PHYSICO-CHEMISTRY OF POLYMERS": 2019 – the year of two anniversaries	178
M A T E R I A L S	
Galyna Midyana (to her 60th birthday).....	193
CONTENTS.....	201

Правила для авторів

«Праці НТШ. Хімічні науки» входять до **переліку фахових видань ДАК України** з грудня 2015 року та до наукометричної бази даних **IndexCopernicus**. З 2019 року усі статті, опубліковані у збірнику мають **цифровий ідентифікатор DOI**.

У науковому виданні висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань хімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені видатним хімікам, пам'ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в «Працях НТШ. Хімічні науки» передбачає, що в ній міститься оригінальний матеріал, який не був раніше опублікований.

Обсяг оригінальних статей до 12 сторінок, оглядів – до 20 сторінок, короткі повідомлення – до 4 сторінок (включаючи ілюстративний матеріал, список посилань та резюме).

Рукопис статті слід набрати у форматі MSWord. Електронний варіант статті та супроводжуючий лист надіслати на адресу: ntsh.chem@gmail.com.

Рукопис статті (висота шрифту 12 TimesNewRoman, інтервал 1,5), треба оформити у такому порядку: УДК, ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail автора для листування, ORCID кожного автора, анотація українською мовою (до 200 слів), до 5 ключових слів, текст статті, подяки, список цитованої літератури, підписи до таблиць, таблиці, підписи до ілюстрацій, ілюстрації, анотація англійською мовою (ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, e-mail, ORCID кожного автора, розширений текст анотації (обсяг не менше 1800 символів), до 5 ключових слів.

Мова. Статті друкують українською (з англійською анотацією) або англійською (з українською анотацією) мовами. Для осіб, що не володіють українською мовою, редакція забезпечить переклад анотації з англійської на українську.

Підписи до рисунків та таблиць мають дублюватися англійською мовою.

Ілюстрації необхідно розмістити в тексті рукопису у порядку згадування. Додатково ілюстрації підготувати в електронній формі у cdr, jpg або tif форматах. Кожен рисунок – в окремому файлі з назвою й номером, як у тексті (напр. Rys1.tif, Rys2.tif).

Посилання на літературу слід позначати номерами у квадратних дужках згідно вимог видання у порядку цитування.

Перелік літератури має бути повністю набраний латиницею, причому не пролітерований, а повністю перекладений. Для посилань на статті – перевірити наявність у них індексу DOI, який подавати в кінці відповідної статті, наприклад:

Vasilenko I., Melekhov R. Corrosion Cracking of Steels. – Kiev: Naukova Dumka, 1977. 264 p. (in Russian).

Shilina O., Shapovalova O. Materials Science: Laboratory Manual: teaching aid. Vinnitsa: VNTU, 2010. 70 p. (in Ukrainian).

Ostapovych B., ... Adsorption proportion of synthesized polystyrolpolyaniline composites. Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim. 2019. Vol. 60. P.414-420 (in Ukrainian). (<http://dx.doi.org/10.30970/vch.6002.414>).

Oeckler O., Duppel V., Bauer J., Mattausch H., Simon A. Twinning and intergrowth of rare earth boride carbides. *Acta Cryst.* 2002. Vol. B 58. P. 161–167. (<https://doi.org/10.1107/S0108768101019772>).

Makitra R. G., Prystanskyy R. Ye., Flyunt R. I. The effect of solvent properties on the solubility of fullerene C₆₀. *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 73(8). P. 1299–1304 (in Russian) (<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000007645.77987.b4>).

Pokynbroda T. Ya., Karpenko O. V., Makitra R. G., Palchikova O. Ya., Rogovyk N. V., Rogovyk V. I. Selection of optimal extractants of biologically active compounds based on the principle of free energy linearity. *Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic"*. 2008. Vol. 622. P. 103–106 (in Ukrainian).

Köhler J., Babizhetskyy V. New ternary borocarbides in the Dy–B–C system. *Proceedings of the 4th International Symposium on Structure - Property Relationships in Solid State Materials*, Bordeaux, France, 24-29 June 2012, P. 43.

Koval'chuk E. P., Kucher R. V., Izenitskiy M. F. Composition for production of filled polymer. USSR Copyright Certificate No. 1599357 A1. Publ. 15.10.1990. Bulletin No. 38/1990 (in Russian).

Статті до «Праць НТШ. Хімічні науки» просимо подавати до 30 квітня кожного року. Редколегія повідомить авторів про вартість публікації статті, яка залежить від її обсягу, а також про терміни та умови переказу коштів після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.