

- Morozova, N. I. (2009). Metod messbauerovskogo diamagnitnogo zonda v issledovaniyakh granitsy razdela tverdoye telo–gaz i protekayushchikh na ney kataliticheskikh protsessov. [The method of the Mössbauer diamagnetic probe in studies of the solid – gas interface and the catalytic processes occurring on it]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta – Moscow University Physics Bulletin, Vol. 50, 5*, 317–327 [in Russian].
- Waugh, K.C., Bowker, M., & Petts, R. W. (1986). Kinetics and mechanism of propan-2-OL decomposition on zinc oxide. *Applied Catalysis, Vol. 25, 1*, 121–128.
- Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties* (2007). Wohrle, D. (Ed). Weinheim: Wiley–VCH.
- Petrov, Yu. I., & Gen, M. Ya. (1986). *Klastery i malye chastitsy. [Clusters and small particles]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- Pomogailo, A. D., & Dzhardimaliyeva, G. I. (2009). *Monomernye i polimernye karboksilaty metallov. [Monomeric and polymer metal carboxylates]*. Moscow: Fizmat-lit [in Russian].
- Pomogailo, A. D., & Uflyand, I. Ye. (1991). *Makromolekulyarnye metallokhelaty [Macromolecular metal chelates]*. Moscow: Chemistry. [in Russian].

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-356-362

Є. О. Пашенко, д-р техн. наук; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко<sup>1</sup>, кандидати технічних наук; О. В. Бурячек<sup>2</sup>; Ю. Ю. Рум'янцева, С. В. Скороход, О. М. Кошкін;  
І. В. Лещук, О. В. Лажевська<sup>1</sup>, кандидати технічних наук

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, E-mail: lab6\_1@ukr.net

<sup>2</sup>ДП «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро Прогрес» ім. акад. О. Г. Івченка вул. Іванова, 2, м. Запоріжжя, Україна, 69068, E-mail: oleg1789@ukr.net

## ОПТИМІЗАЦІЯ ВИХОДУ МЕТАЛООЛІГОМЕРУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ СИНТЕЗУ

Оптимізовано вихід олігомеру за такими параметрами як фізичний стан сполук металу (використання водних розчинів хлоридів металу і олігофенілену), концентрація розчинів солі металу (27–60 г/л в залежності від природи металу), температура реакції олігомеризації (310–345 К), і оптимальна концентрація добавки диметилсульфоксиду (2–7 г/л). Виявлена можливість отримання неорганічної складової гібридних олігомерів в структурних станах, які не можуть бути реалізовані в водних розчинах.

**Ключові слова:** металоолігомер; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; диметилсульфоксид; оптимізація процесу синтезу; температура олігомеризації.

Структура і властивості олігомерів визначають структуру і властивості полімерів [1, 2]. Тому їх вивчення є важливим завданням для виявлення закономірностей, що лежать в основі формування структури і властивостей полімерів і синтезованих з них матеріалів.

Найбільш високими механічними властивостями характеризуються металополімери, що використовують з'єднання металів, в яких аніонами служать сульфати, хлориди, ацетати [3–5]. Початковим етапом розробки металополімерних матеріалів на основі фенолятов металу є синтез олігомерів – олігофенолятов металу.

Мета дослідження полягала в оптимізації процесу синтезу для отримання максимального виходу олігофенолятів ванадію, заліза, міді – продуктів реакції гідроксінону зі сполуками відповідних металів.

При виготовленні металополімерних матеріалів як вихідні компоненти використовувалися водні розчини хлоридів, нітратів, ацетатів і сульфатів ванадію, заліза і міді (з концентрацією солі 15 г/л) і розчин олігофенілену (100 г/л). Розчини, що містять відповідний аніон і катіон металу, зливалися з розчином гідрохінону при температурі 323 К (50 °С), після чого протягом 10 хв утворювався рясний осад, який відфільтровували від залишків початкових сполук, що вступали в реакцію, і висушували.

Кількість іонів металу, що увійшов до складу олігомеру у вигляді кластерів і ядер комплексних сполук визначали шляхом спалювання отриманого олігомеру і визначення маси отриманого оксиду металу, з наступним перерахунком на масу металу, що вступив у реакцію.

Були запропоновані наступні етапи оптимізації:

- 1) використання порцій металу (без застосування розчинника) для додавання в розчин, що містить гідрохінон;
- 2) використання розчинів сполук металів, що містять різні види аніонів, і розчин гідрохінону;
- 3) використання розчинів сполук металів з різною концентрацією і розчину гідрохінону;
- 4) варіювання температури реакційної суміші;
- 5) використання диметилсульфоксиду, як добавки, що підвищує вихід основного продукту реакції.

На першому етапі синтезу був використаний ряд порцій солей металів таким чином, щоб процентне відношення солі металу до олігофенілену становило наступний ряд: 5, 10, 30, 50, 80, 100% (за масою). Відсоткове співвідношення досягалося за рахунок збільшення порції солі металу. Для проведення експерименту концентрація водного розчину олігофенілену становила 100 г/л. Перед реакцією водний розчин смоли нагрівався до 295 К (25 °С). Сіль металу поступово вводили по 0,05 г в розчин смоли. Після додавання останньої порції солі в олігомер і подальшого прогріву ще протягом 10 хв випадав рясний осад. Осад відфільтрували на лійці Бюхнера і промили великим об'ємом дистильованої води для видалення домішкових залишків хлориду металу. Далі олігофенолят піддавався термообробці при температурі 973 К (700 °С) для того, щоб видалити всю органічну частину домішок, які могли залишитися після промивання водою. Залишок після термообробки був оксидом відповідного металу, після перерахунку на стехіометричний вміст металу в оксиді, визначали вміст металу в олігофеноляті. За експериментальними даними для поліфенолятів ванадію, заліза і міді, найбільша кількість солі металу, що вступив у реакцію з олігомером, спостерігається для хлориду заліза. Перегин лінії, що вказує на уповільнення і зупинку входження металу в реакцію з феноленовим олігомером, знаходиться на рівні 10–11 г початкового масового співвідношення. При цьому після термообробки сухий залишок при зважуванні склав для вихідних 10 г – 8%. Наступним за ним є хлорид ванадію – при зважуванні сухий залишок склав 6,8% від початкової маси. Останнє місце в списку займає хлорид міді – 3%.

Оскільки абсолютне значення і відносна частка металу, що вступив у реакцію, виявилася невеликою (до 8%), то було запропоновано збільшити частку металу, що прореагував, і, відповідно, вихід основного продукту за рахунок використання водних розчинів металу. Хлориди ванадію, заліза і міді розчиняються у воді, проте вони мають різну границю розчинності: для хлориду ванадію границя розчинності становить 57–60 г/л, для хлориду заліза 78–84 г/л, для хлориду міді – 50–55 г/л. Тому для проведення експериментів були використані розчини металів з індивідуальним підбором їх концентрації:

- 1) хлорид ванадію: 15; 24; 36; 48; 60 г/л;
- 2) хлорид заліза: 15; 30; 45; 60; 84 г/л;
- 3) хлорид міді: 22; 33; 44; 55 г/л.

Також був використаний розчин олігофенілену з концентрацією 100 г/л. Розчини нагрівалися до температури 298 К (25 °С), після нагрівання їх зливали і перемішували. У процесі перемішування протягом 10 хв, випадав рясний осад, який обробляли і розраховували кількість металу, що прореагував, за вищевказаною схемою. Результати експерименту представлені на рис. 1.

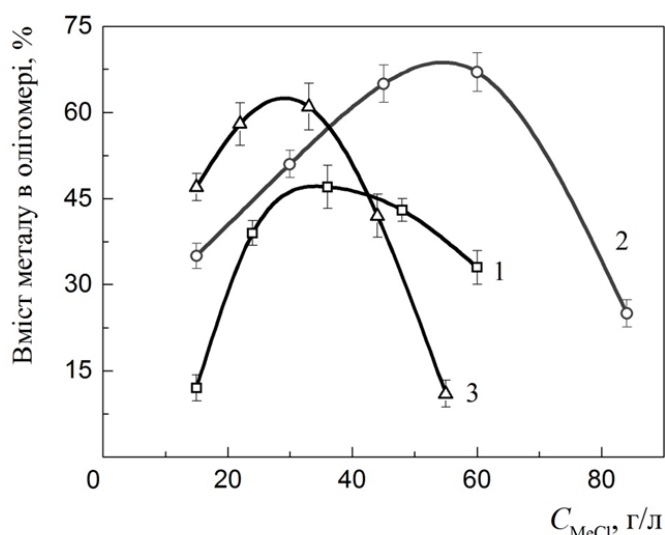


Рис. 1. Залежність відносної кількості металу, який вступив в реакцію, від початкової концентрації розчину солі з утворенням олігофенолятів ванадію (1), заліза (2), міді (3)

Запропонований варіант з використанням розчинів солей металу виявився правильним – вдалося підвищити вихід продукту майже у 8 разів. Оптимальна концентрація розчину солі ванадію становить 35–50 г/л, заліза – 55–60 г/л, міді – 27–34 г/л. При цьому вихід продукту реакції становить в середньому від 46% до 65% від початкової концентрації розчину.

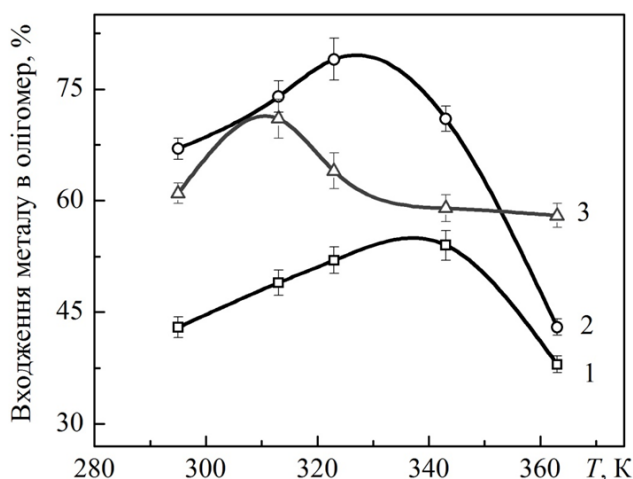


Рис. 2. Залежність відносної кількості металу, який вступив в реакцію, від початкової температури реакції з утворенням олігофенолятів ванадію (1), заліза (2), міді (3)

експерименті: VCl<sub>2</sub> – 48 г/л, FeCl<sub>2</sub> – 60 г/л, CuCl<sub>2</sub> – 33 г/л. Метод оцінки ступеня входження металу в олігомер залишався таким же, як і в разі пошуку оптимуму концентрацій (рис. 2).

Наступним важливим параметром оптимізації є температура олігомеризації. Для вивчення впливу температури в діапазоні 283–373 К (10–100 °С) розчин олігофенілену і розчин хлориду металу нагрівали до певної температури, після чого розчин солі поступово додавали в розчин смоли. Розчини готувалися з такими концентраціями, для яких було отримано максимальний вихід продукту в минулому

При підвищенні температури реакції кількість отриманого металоолігомеру зростає. Оптимальний діапазон температур становить:

- 1) для металоолігомеру на основі ванадію 323–343 К (50–70 °С);
- 2) для металоолігомеру на основі заліза 320–330 К (47–57 °С);
- 3) для металоолігомеру на основі міді 309–315 К (36–42 °С).

Виходячи з літературних даних [6, 7] і напрацьованого досвіду по синтезу металоолігомерів відомо, що вихід основного продукту підвищується при використанні добавки диметилсульфоксиду (ДМСО) до реакційного розчину. Для встановлення виходу олігофеноляту від концентрації такої добавки були приготовані розчини солей металів з оптимальною концентрацією (визначеною вище) і підігріті до оптимальних значень температур (для похідних ванадію – 343 К, заліза – 323 К, міді – 313 К). Перед змішуванням розчинів диметилсульфоксид додавали в розчин олігофенілену таким чином, щоб його концентрація в розчинах становила від 1 до 10 г/л. Після чого за стандартною процедурою знаходили кількість металу, що вступив у реакцію з олігомером. Результати представлені на рис. 3.

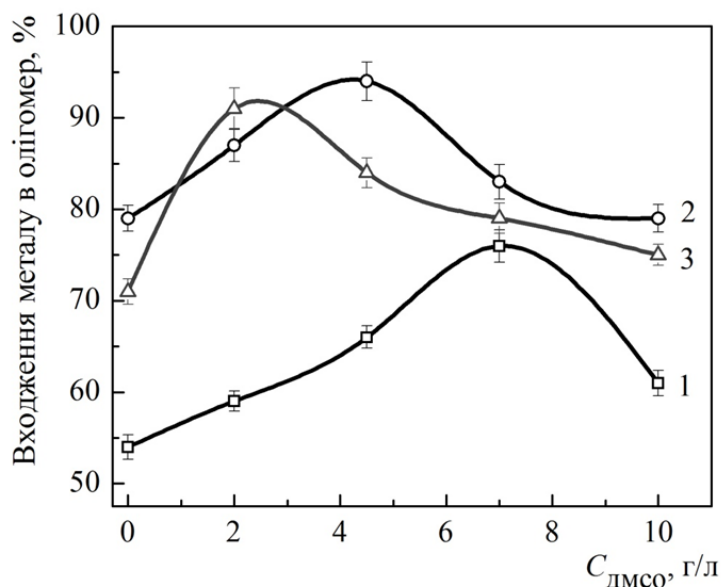


Рис. 3. Залежність відносної кількості металу, який вступив в реакцію, від початкової концентрації ДМСО з утворенням олігофенолятів ванадію (1), заліза (2), міді (3)

З додаванням диметилсульфоксиду вихід металоолігомеру зростає. Оптимальна концентрація добавки складає 2–7 г/л в залежності від природи металу: 1) для похідних ванадію – 6–7 г/л; 2) для похідних заліза – 3–5 г/л; 3) для похідних міді – 2–2,5 г/л. При цьому вихід продукту реакції підвищується в 1,2–1,3 рази.

Таким чином, вдалося оптимізувати вихід олігомеру за такими параметрами, як: фізичний стан сполуки металу (порошок і розчин солі), концентрація розчинів солі металу, температура реакції олігомеризації, і оптимальна концентрація добавки диметилсульфоксиду.

Оптимальні параметри отримання металоолігомеру на основі сполук ванадію, заліза, міді і олігофенілену представлені в таблиці.

**Оптимальні параметри для досягнення максимального виходу продукту реакції олігомеризації та отримання металоолігомерів на основі олігофеноляту і похідних ванадію, заліза, міді**

Металоолігомер	Параметр оптимізації			
	Вид солі металу	Концентрація водного розчину солі металу, г/л	Температура реакції, К	Добавка ДМСО, г/л
Олігофенолят ванадію	VCl <sub>2</sub>	48 (35–50)	323–343	6–7
Олігофенолят заліза	FeCl <sub>2</sub>	60 (55–60)	320–330	3–5
Олігофенолят міді	CuCl <sub>2</sub>	33 (27–34)	309–315	2–2,5

Показано, що оптимальними умовами отримання максимального виходу продукту реакції є наступні:

– використання водних розчинів хлоридів металу і олігофенілену, як вихідних сполук, що вступають в реакцію олігомеризації;

– концентрація водних розчинів металу: від 27 до 60 г/л в залежності від природи металу;

– оптимальний діапазон температури реакційної суміші: 310–345 К;

– діапазон концентрації модифікатору диметилсульфоксиду: від 2 до 7 г/л.

Виявлена можливість отримання неорганічної складової гібридних олігомерів в структурних станах, які не можуть бути реалізовані в водних розчинах.

### Висновки

1. Оптимізовано вихід олігомеру за такими параметрами, як: фізичний стан сполук металу (використання водних розчинів хлоридів металу і олігофенілену), концентрація розчинів солі металу (27–60 г/л в залежності від природи металу), температура реакції олігомеризації (310–345 К) і оптимальна концентрація добавки диметилсульфоксиду (2–7 г/л).

2. Отримано неорганічну складову гібридних олігомерів в структурних станах, які не можуть бути реалізовані у водних розчинах.

**E. A. Pashchenko, D. A. Savchenko, C. A. Kukhareno<sup>1</sup>, O. V. Buriachek<sup>2</sup>, Yu. Yu. Rumiantseva, S. V. Skorokhod, A. M. Koshkin, I. V. Leshchuk, O. V. Lazhevskaya<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>2</sup>O. G. Ivchenko SE «Zaporizhzhya Engineering Design Bureau Progress»

### OPTIMIZATION OF METALOLIGOMER YIELD DEPENDING ON SYNTHESIS CONDITIONS

*The oligomer yield was optimized by such parameters as the physical state of metal compounds (the use of aqueous solutions of metal chlorides and oligophenylene), the concentration of metal salt solutions (27–60 g/l, depending on the nature of the metal), the oligomerization reaction temperature (310–345 K), and optimal concentration of dimethyl sulfoxide additive (2–7 g/l). The possibility of obtaining the inorganic component of hybrid oligomers in structural states that cannot be realized in aqueous solutions has been discovered.*

**Key words:** metal oligomer; oligophenolates of vanadium, iron, copper; dimethyl sulfoxide; optimization of the synthesis process; oligomerization temperature.

Е. А. Пашченко, Д. А. Савченко, С. А. Кухаренко<sup>1</sup>, О. В. Бурячек<sup>2</sup>, Ю. Ю. Румянцева, С. В. Скороход, А. М. Кошкин; И. В. Лещук, О. В. Лажевская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

<sup>2</sup>ГП «Запорожское машиностроительное конструкторское бюро Прогресс» им. акад. А. Г. Ивченко

### ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫХОДА МЕТАЛЛООЛИГОМЕРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Оптимизирован выход олигомера по таким параметрам как физическое состояние соединений металла (использование водных растворов хлоридов металла и олигофенилена), концентрация растворов соли металла (27–60 г/л в зависимости от природы металла), температура реакции олигомеризации (310–345 К), и оптимальная концентрация добавки диметилсульфоксида (2–7 г/л). Обнаружена возможность получения неорганической составляющей гибридных олигомеров в структурных состояниях, которые не могут быть реализованы в водных растворах.

**Ключевые слова:** металлоолигомер; олигофеноляты ванадия, железа, меди; диметилсульфоксид; оптимизация процесса синтеза; температура олигомеризации.

#### Література

1. Пашченко Е.А., Кухаренко С.А., Бычихин В.Н., Лажевская О.В., Нековаль Н.Н., Довгань А.Г. Новые перспективные абразивные инструментальные материалы для авиационной промышленности // Инструментальный світ. – 2015. – № 1–4. – С. 80–84.
2. Savchenko D., Pashchenko E., Lazhevskaya O., Chernenko A.. The Influence of free-volume structure on mechanical properties of hybrid polymers // International conf. EMRS–2014, Warsaw, Poland. – Warsaw: pielaszek research, 2014. – С. 52.
3. Croston D. L., Grant D. M., Walker G. S. The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH<sub>2</sub> // Alloys and Compounds. – 2010. Vol. 492, N 1. – P. 251–258.
4. Waugh K.C., Bowker M., Petts R. W. Kinetics and mechanism of propan-2-OL decomposition on zinc oxide // Applied Catalysis. – 1986. – Vol. 25, N 1. – P. 121–128.
5. Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties / Wohrle D. (Ed.). – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 667 p.
6. Абдуллаев М. Г., Ключев М. В. Получение 4-ацетаминифенола и 4-оксифенилсалициламида восстановительным ацилированием 4-нитрофенола на палладиевых катализаторах // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 12. – С. 37–39.
7. Запис К.В., Джумалиев А. С., Ушаков Н.М. Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 11. – С. 89–94.

Надійшла 10.05.20

#### References

1. Pashchenko, E.A., Kukharenko, S. A., Bychykhin, V. N., et al. (2015). Novye perspektivnye abrazivnye instrumentalnye materialy dlia aviatsionnoi promyshlennosti. [New promising abrasive tool materials for the aviation industry]. *Instrumentalniy svit – Instrumental world*, 1–4, 80–84 [in Russian].
2. Savchenko, D., Pashchenko, E., Lazhevskaya, O., & Chernenko, A. (2014). The Influence of free-volume structure on mechanical properties of hybrid polymers. Proceedings from Composite Materials on Full Meetings EMRS '14: *E-MRS 2014 Fall Meeting (September 15–18, 2014)*. (p. 52). Warsaw: pielaszek research–2014.

3. Croston, D. L., Grant, D. M., & Walker, G. S. (2010.) The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH<sub>2</sub>. *Alloys and Compounds, Vol. 492, 1*, 251–258.
4. Waugh, K.C., Bowker, M., & Petts, R.W. (1986). Kinetics and mechanism of propan-2-OL decomposition on zinc oxide. *Applied Catalysis, Vol. 25, 1*, 121–128.
5. *Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties.* (2007). Wohrle, D. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH.
6. Abdullaev, M. G., & Klyuev M. V. (2005). Polucheniye 4-atsetaminofenola i 4-oksifenilsalitsilamida vosstanovitel'nykh atsilirovaniyem 4-nitrofenola na palladiyevykh katalizatorakh [Preparation of 4-acetaminophenol and 4-hydroxyphenylsalicylamide by reductive acylation of 4-nitrophenol on palladium catalysts]. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal – Chemical and Pharmaceutical Journal, Vol. 39, 12*, 37–39 [in Russian].
7. Zapsis, K.V., Dzhumaliev, A.S., & Ushakov, N.M. (2004). Med'soderzhashchiye nanokompozity. Sintez i issledovaniye sostava [Copper-containing nanocomposites. Synthesis and study of the composition]. *Pis'ma v ZhTF – Letters in ZhTF, Vol. 30, 11*, 89–94 [in Russian].