

Вивчення утворення солі з гетерополіаніоном із аніоном зі структурою Пікока-Уіклі шляхом реакції самозбирання у водних розчинах виконано за допомогою УФ-Вид. спектроскопії в інтервалі температур від 10 °С до 60 °С. За результатами дослідження виявлено гіпохромний зсув поглинання у водному розчині гетерополісолей, який обумовлений зміною координаційного поліедра іона Ln(III) при переході від сферичного аквакомплексу до координації гетероатома Ln(III) двома лакунарними пентавольфрамат-аніонами $[W_5O_{18}]^{6-}$ в формі квадратної антипризми [3, 4].

Мікроскопічний аналіз показав, що поверхня зерен одержаних солей $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$ (Ln = La–Yb) має нечіткі розмиті границі. Рівномірний контраст поверхні в режимі ВЕІ свідчить про однофазність одержаних солей. На мікрофотографіях порошків солей у характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл Ln, Na, W та O без сегрегацій і лікваций, що підтверджує однофазність продуктів.

Таким чином, у даній роботі досліджено процес утворення гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніона $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$ у водному розчині системи $Na_2WO_4-HNO_3-Ln(NO_3)_3-H_2O$ та комплексом сучасних методів аналізу досліджено будову та мікроморфологію лантанід(III)-вмісних гетерополісполук $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$ отриманих з використанням нової методики синтезу.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проекти № 0116U002521 та 0119U100025).

Література

1. Пат. України 121322. Спосіб одержання лантанід(III)-вмісних поліоксовольфраматів. Марійчак О. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В. (Україна) Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. 5 с.
2. Vonci M., Giansiracusa M. J., Heuvel W. V. et al. Magnetic Excitations in Polyoxotungstate-Supported Lanthanoid Single-Molecule Magnets: An Inelastic Neutron Scattering and ab Initio Study. *Inorg. Chem.* 2017. 56, 1. P. 378–394.
3. Inoue M., Yamase T., Kazansky L.P. NMR and UV spectra of lanthanide decatungstates $LnW_{10}O_{36}^{n-}$ and $W_{10}O_{32}^{4-}$: a study of some peculiarities in spectra by the extended Hückel MO method. *Polyhedron.* 2003. V. 22. P. 1183–1189.
4. Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V. Thulium-containing heteropoly tungstate with Peacock–Weakley anion: synthesis, properties, and surface micromorphology. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2015. T. 3 (101). P. 38–44.

УДК 541.64:547.792:678.744

АСОЦІАЦІЯ ФТОРАКРИЛАТІВ, ФТОРФУМАРАТІВ І ЇХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ АНАЛОГІВ

В. І. Мельниченко, К. І. Манько

Молекули в рідинах пов'язані силами міжмолекулярної взаємодії різного типу (дисперсійні, диполь-дипольні та ін.) та різної інтенсивності, енергія міжмолекулярної взаємодії (E_{MMB}) знаходиться в межах від 2 до 48 кДж. Характер взаємодій між молекулами органічних рідин, у тому числі мономерів, які мають схильність до асоціації, є предметом багатьох досліджень, тому що будова асоціатів у рідкій фазі зумовлює кінетику полімеризації, надмолекулярну структуру полімерів та їх фізичні властивості. Об'єктами комп'ютерного моделювання утворення асоціатів були фторалкілакрилати і їх

вуглеводневий аналог: 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилат, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилат, ди-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторамілфумарат, метилметакрилат та бутилметакрилат.

У молекулах акрилатів переважає асоціація за типом донорно-акцепторних специфічних зв'язків між протонами подвійного зв'язку однієї молекули і атомами кисню естерної групи іншої молекули. Наявність атомів фтору в алкільному заміснику акрилових естерів викликає зміну молекулярних властивостей і структури мономерів, димеризація досліджених мономерів відбувається переважно внаслідок взаємодії фторалкільних фрагментів молекул. Величини енергій міжмолекулярної взаємодії в таких димерах зростають зі збільшенням довжини фторалкільних фрагментів молекул від 10,7 до 40,8 кДж/моль, тоді як енергія взаємодії метакрильних фрагментів становить в середньому $7,4 \pm 0,4$ кДж/моль. Ці дані цілком узгоджуються зі значеннями енергій зв'язку між молекулами фторалкілметакрилатів, які отримані під час вивчення залежності їх в'язкості від температури в інтервалі 293–353 К. При збільшенні кількості CF_2 -груп в алкільному заміснику від 2 до 8 значення $E_{\text{ммв}}$ зростає від 15,4 до 28,5 кДж/моль для фторметакрилатів і від 15,1 до 25,1 кДж/моль для фторакрилатів, що в 1,5–2 рази перевищує відповідні значення для вуглеводневих аналогів. Стійкість асоціатів, які утворені молекулами фторакрилатів, зростає зі збільшенням молекулярної маси естерів і зменшується з ростом температури, причому з підвищенням температури в асоціатах руйнуються зв'язки між віддаленими молекулами і зберігається взаємодія між сусідніми. При температурі 333 К у більшості мономерів у конденсованому стані виявляються ди-, тримери, а для фторакрилатів, що містять до восьми CF_2 -груп в алкільних замісниках, можливі навіть комплекси із десятків молекул. Можлива також участь карбонільних груп фторакрилатів в утворенні незначної кількості асоціативних зв'язків. Цілком ймовірно, що фторалкільний алкоксирадикал зміщує електронну щільність як від безпосередньо пов'язаних з ним протонів OCH_2 -групи, так і у подвійному зв'язку молекули. Це може підсилювати міжмолекулярну взаємодію диполів і протонів CF_2H -груп у порівнянні з алкілакрилатами і приводити до зростання ступеня асоціації, а також змінити реакційну здатність фторакрилатів. Відомо, що заміна Н на F в алкоксирадикалі метакрилатів приводить до збільшення дипольного моменту молекули (від 1,8 до 3 D) у порівнянні з їх нефторованими аналогами. Так, величина дипольного моменту метакрилової кислоти з числом вуглецевих атомів $n = 4$ становить 1,84 D, у той же час відповідний фторований мономер має величину дипольного моменту 2,4 D. Зіставлення дипольних моментів фторованих і вуглеводневих естерів вказує на істотні відмінності як у абсолютних величинах дипольних моментів, так і в характері їх зміни від числа вуглецевих атомів. Із збільшенням числа CF_2 -груп у фторованих мономерах величина дипольного моменту зростає, що свідчить про конформаційні відмінності у молекулах фторованих мономерів і їх вуглеводневих аналогів.

УДК 542.943+547.97

ЗАСТОСУВАННЯ СИСТЕМИ РАФФА В ОКИСЛЮВАЛЬНОМУ ЗНЕБАРВЛЕННІ МЕТИЛОВОГО ФІОЛЕТОВОГО

А. М. Мельнікова, О. В. Плюшко, С. В. Жильцова, Й. О. Опейда

Безперервне надходження важко окислюваних органічних сполук у навколишнє середовище через стічні води (як основне джерело забруднення) призводить до зростання шкідливого впливу на водну систему в цілому. Обробку стічних вод, що містять подібні речовини, зазвичай здійснюють стандартними прийомами очистки, які характеризуються