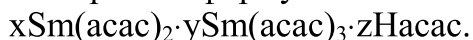


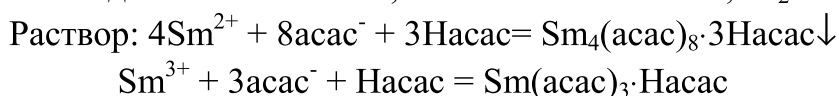
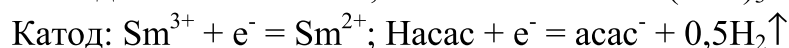
**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА САМАРИЯ**

2,4-Дикетонаты самария(II) и (III) являются перспективными соединениями, используемые в качестве прекурсоров CVD-процессов, при изготовлении постоянных магнитов и катализаторов для тонкого органического синтеза. Во многом свойства, востребованные для научных исследований и в технологических процессах 2,4-дикетонатов самария(II) и (III), зависят от степени их олигомеризации. Трис-2,4-дикетонаты самария(III) представляют собой координационные полимеры с равномерно распределенными дативными связями по всему массиву вещества. Можно предположить, что проведение синтеза 2,4-дикетонатов самария(III) в условиях дефицита лиганда будет приводить к получению координационных полимеров с неравномерным распределением дативных связей, т.е. к образованию олигомеров различных размеров. Дефицит лиганда во время синтеза может быть создан в условиях электролиза с растворяемым самариевым анодом. Анодное окисление самария будет сопряжено с массивным выходом ионов Sm^{3+} в прианодное пространство и приведет к значительному концентрационному доминированию иона комплексообразователя над лигандом.

Была проведена серия экспериментов по анодному окислению самария в ацетонитриле и метаноле с ацетилацетоном (Насас или HL) 0,6М концентрации в бездиафрагменной стеклянной ячейке при подаче постоянного напряжения 3В. Через 20-25 минут электролиза в прикатодном пространстве ячейки начинает появляться обильный белый хлопьевидный осадок соединений самария с ацетилацетоном, состав которого на основании данных элементного и физико-химических методов анализов можно выразить формулой:



Отмечено, что в начале электролиза происходит увеличение плотности тока в течение 20÷25 минут, а затем, одновременно с началом образования осадка, происходит его падение до $\sim 3 \text{ мА/см}^2$. Электрохимические процессы, происходящие в ячейке, можно описать следующими уравнениями:



Таким образом, наблюдается катодное восстановление ацетилацетона с образованием водорода и анодное окисление самария до его трёхвалентного состояния, причём, ионы Sm^{3+} начинают восстанавливаться на катоде до ионов Sm^{2+} , которые образуют с ацетилацетоном нерастворимый в ацетонитриле хелатокомплекс. Увеличение тока в электрохимической ячейке в начале электролиза возможно объясняется генерацией электроактивных частиц: aсac^- , Sm^{3+} и Sm^{2+} . Вывод из реакционной смеси заряженных ионов вследствие комплексообразования и увеличение сопротивления системы ведёт к падению плотности тока. Можно предположить, что валентное состояние самария в синтезируемых ацетилацетонатах будет зависеть также от количества прошедшего через ячейку электричества. При прохождении количества электричества до 900-1000 Кл через электрохимическую ячейку содержание Sm в продуктах электролиза находится на уровне ~33%. При увеличении количества электричества до 1600 Кл содержание металла возрастает почти до ~37%. Одновременно падает мольное содержание нейтрального лиганда. В таблице представлены данные соотношений Sm(II) : Sm(III): Насас для полученных хелатокомплексов в зависимости от количества прошедшего электричества. Как видно из приведённых данных, содержание Sm(II) в составе хелатокомплексов достигает максимума в области 900-1000 Кл и далее начинает заметно снижаться. Одновременно падает содержание нейтрального лиганда. При значениях прошедшего количества электричества более 1500 Кл соотношение содержания Sm(II) и Sm(III) выравнивается и стабилизируется в составе полученных хелатокомплексов.

Формула комплекса	Q, Кл	Sm(II)	Sm(III)	Насас (HL)
		Мольное соотн.		
5SmL ₂ ·2SmL ₃ ·5HL	701	2,5	1	2,5
2SmL ₂ ·SmL ₃ ·2HL	860	2	1	2
Sm ₄ L ₈ ·3HL	1020	4	0	3
6SmL ₂ ·5SmL ₃ ·1,5HL	1600	1,2	1	0,3
5SmL ₂ ·6SmL ₃ ·HL·3CH ₃ OH	1861	0,8	1	0,6

На основании данных элементного анализа можно предположить, что полученные соединения самария (II) и (III) с ацетилацетоном будут иметь олигомерный характер, размеры которого зависят от условий проведения электролиза. Наличие олигомеров подтверждается данными колебательной и масс-спектрометрии.

На основании данных ИК спектроскопии показано, что для всех соединений самария с ацетилацетоном наблюдается образование квазиароматического металлоцикла, свидетельствующее о вхождении в состав исследуемых хелатов молекул ацетилацетона в ацидоформе. Наличие молекул ацетилацетона в нейтральной форме в их составе подтверждается присутствием как полосы поглощения в ИК спектрах

в интервале 3750-3000 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям гидроксильных групп нейтрального лиганда, так и наличием в области частот 1687-1603 см^{-1} абсорбционных полос, принадлежащих валентным колебаниям координированной карбонильной группы ацетилацетона без образования квазиароматического хелатоцикла. В целом в ИК-спектрах соединений, описываемых общей формулой $x\text{Sm}(\text{acac})_2 \cdot y\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot z\text{Hacac}$, наблюдается ослабление поглощения в интервале 1600-1500 см^{-1} и его усиление в диапазоне до 1400 см^{-1} . Такое поведение частот свидетельствует об ослаблении СО-, СС- полуторных связей, что характерно при углублении процесса полимеризации 2,4-дикетонатных комплексов f-элементов. Возрастание степени полимеризации сопряжено с увеличением количества дативных связей, что можно считать, в целом, признаком формирования олигомеров в синтезированных соединениях.

Анализ масс-спектрометрических данных подтверждает выводы о составе исследуемых хелатокомплексов, сделанные на основании элементного анализа и ИК спектроскопических данных. Так, в масс-спектре $[\text{Sm}_4(\text{Hacac})_3(\text{acac})_8]$ обнаружены достаточно интенсивные сигналы, принадлежащие олигомерам: $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$, $[\text{Sm}_3\text{L}_6]^+$, $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^+$, $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$, $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$, $[\text{Sm}_{10}\text{L}_{20}]^+$, $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения наноразмерных (от 10 нм) олигомерных соединений самария с ацетилацетоном. В зависимости от количества прошедшего электричества могут быть получены хелаты со смешанной степенью окисления по металлу (самария(II,III)), самария (II) и самария (III).

Причем в первых двух случаях образуются олигомерные соединения наноразмерного уровня.

УДК 621.357.76

С.Н. Юркевич, нач. ТБ ИРД АТ;
Т.Л. Полякова, вед. инж.-технолог;
И.В. Лапич, начальник ТО – главный технолог;
И.М. Ващенко, инж.-технолог;
К.Г. Андриенок, инж.-технолог;
Н.М. Аблажей, инж.-технолог
(ОАО «558 Авиационный ремонтный завод», г. Барановичи)

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛИ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Детали из титановых сплавов широко применяются в авиационной технике. При сравнимой прочности они гораздо легче стальных деталей. Однако уступают стальным деталям по износостойкости.