

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 76
январь
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОЗИН Л.Х., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., КУЗЬМЕНКО Є.Ф., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І. Кінетика і механізм розчинення у воді алюмінію, активованого галієм та вісмутом 3
- БРУСИЛОВЕЦЬ О.А., ВІНИЧЕНКО О.В., БРУСИЛОВЕЦЬ А.І., ЛАМПЕКА Р.Д. Реакції тетраалкоксидів германію зі сполуками двокоординованого фосфору, які містять кратні P=N-зв'язки 11
- БИКОВ А.О., ЗІНЧЕНКО В.Ф., ТІМУХІН Є.В. Дослідження взаємодії в системі MgO—CeF₃—EuF₃ 16
- ХМАРСЬКА Л.О., ШТЕМЕНКО О.В. Визначення коефіцієнтів розподілу вода—*n*-октанол для азотвмісних і карбоксилатних комплексів нікелю (II), купруму (II) та цинку (II) 19
- БАБ'ЮК Д.П., НЕЧИПОРУК В.В. Квантові траєкторії у вивченні реакції обміну водню H + H₂ = H₂ + H 23
- ОЛЕКСЕНКО Л.П., АРІНАРХОВА Г.О., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ЛУЦЕНКО Л.В. Каталітична активність нанесених цеолітних систем у реакції окиснення CO 29

Електрохімія

- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Є.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ І.О., ОМЕЛЬЧУК А.О. Гомогенний каталіз катіонами натрію реакції електрохімічного відновлення тіосульфату срібла з бінарного розчину вода—диметилформамід 34
- ЛАРІН В.І., ЄГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Е.Б., БАУМЕР В.М., ЮРЧЕНКО О.І., ТІТОВА Н.П. Дослідження властивостей відпрацьованих травильних розчинів α-латуні 39

Органічна хімія

- КУШНІР О.В., ВОВК М.В. Синтез функціональних похідних піримідо[6,1-с][1,4]-бензоксазину 45
- НАЗАРЕНКО К.Г., ШВИДЕНКО Т.І., ШВИДЕНКО К.В. Властивості похідних 4,5-дигідроімідазо[1,2-а][1,10]фенантроліну 48

Хімія високомолекулярних сполук

- БОЙКО В.В., КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Особливості синтезу молекулярно-імпринтованих полімерів 51
- КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П., КУРТА О.С., ПОДОБА Ю.Б. Формування полікомплексів між (ко)полімерами акрилової кислоти і диметиламіноетиленметакрилату 60

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- КОЗИН Л.Ф., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., КУЗЬМЕНКО Е.Ф., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И. Кинетика и механизм растворения в воде алюминия, активированного галлием и висмутом 3
- БРУСИЛОВЕЦ А.А., ВІНИЧЕНКО О.В., БРУСИЛОВЕЦ А.И., ЛАМПЕКА Р.Д. Реакции тетраалкоксидов германия с соединениями двухкоординированного фосфора, содержащими

кратные P=N-связи	11
-----------------------------	----

БЫКОВ А.А., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТИМУХИН Е.В. Исследование взаимодействия в системе $MgO—CeF_3—EuF_3$	16
ХМАРСКАЯ Л.А., ШТЕМЕНКО А.В. Определение коэффициентов распределения вода— <i>n</i> -октанол для азотсодержащих и карбоксилатных комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II)	19
БАБЮК Д.П., НЕЧИПОРУК В.В. Квантовые траектории в изучении реакции обмена водорода $H + H_2 = H_2 + H$	23
ОЛЕКСЕНКО Л.П., АРИНАРХОВА А.А., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ЛУЦЕНКО Л.В. Каталитическая активность нанесенных цеолитных систем в реакции окисления CO	29

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ГУРЬЯНОВА-ДОСКОЧ И.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Гомогенный катализ катиона- ми натрия реакции электрохимического восстановления тиосульфата серебра из бинарного раствора вода—диметилформамид	34
ЛАРИН В.И., ЕГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Э.Б., БАУМЕР В.Н., ЮРЧЕНКО О.И., ТИТОВА Н.П. Исследо- вание свойств отработанных травильных растворов α -латуни	39

Органическая химия

КУШНИР О.В., ВОВК М.В. Синтез функциональных производных пиримидо[6,1-с][1,4]-бенз- оксазина	45
НАЗАРЕНКО К.Г., ШВИДЕНКО Т.И., ШВИДЕНКО К.В. Свойства производных 4,5-дигидрои- мид- азо[1,2- <i>a</i>][1,10]фенантролина	48

Химия высокомолекулярных соединений

БОЙКО В.В., КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Особенности синтеза молеку- лярно-импринтированных полимеров	51
КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫЙ Л.П., КУРТА О.С., ПОДОБА Ю.Б. Формирование поликомплекс- сов между (co)полимерами акриловой кислоты и диметиламиноэтиленметакрилата	60

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KOZIN L.F., VOLKOV S.V., GONCHARENKO S.G., KUZMENKO Ye.F., DANILTSEV B.I. Kinetics and mechanism of dissolution of gallium and bismuth-activated aluminium in water	3
BRUSYLOVETS O.A., VINICHENKO O.V., BRUSILOVETS A.I., LAMPEKA R.D. Reaction of germanium tetraalkoxides with two coordinate phosphorus compounds containing P=N multiple bonds	11
BYKOV A.A., ZINCHENKO V.F., TIMUKHIN Ye.V. Research of interaction in system $MgO—CeF_3—EuF_3$	16
KHMARSKAYA L.A., SHTEMENKO A.V. The determination of the water— <i>n</i> -octanol partition coefficients for nitrogen-containing and carboxylate complexes of nickel (II), cuprum (II) and zinc (II)	19
BABYUK D.P., NECHYPORUK V.V. Quantum trajectories in a study of the hydrogen exchange reaction $H + H_2 = H_2 + H$	23
OLEKSENKO L.P., ARINARHOVA A.A., YATSIMIRSKY V.K., LUTSENKO L.V. Catalytic activity of loaded zeolite systems in CO oxidation	29

Electrochemistry

STEZERYANSKII E.A., GUR'YANOVA-DOSKOCH I.A., OMEL'CHUK A.A. Sodium cations homo- gene- ous catalysis of the electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from binary water—dimethylformamide solutions	34
LARIN V.I., YEGOROVA L.M., KHOBOTOVA E.B., BAUMER V.N., YURCHENKO O.I., TITOVA N.P. The re- search of α -brass etching solutions properties	39

Organic Chemistry

KUSHNIR O.V., VOVK M.V. Synthesis of functional derivatives of pyrimido[6,1-с][1,4]-benzoxa- zine	45
NAZARENKO K.G., SHVYDENKO T.I., SHVYDENKO K.V. Properties of 4,5-dihydro-3,11,11c- triaza-cyc- lopenta[c]phenanthrene derivatives	48

Содержание журнала № 2 см. на с. 65

УДК 669.71.871

Л.Ф. Козин, С.В. Волков, С.Г. Гончаренко, Е.Ф. Кузьменко, Б.И.Данильцев

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ И ВИСМУТОМ

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом и галлием алюминия с водой в интервале температур 150—325 °С. Рассчитаны кинетические параметры реакции и предложен механизм коррозионного растворения с выделением водорода из воды алюминия, активированного галлием или висмутом. Определены кинетические параметры (константы скорости, энергии активации и степени превращения) при взаимодействии с водой активированного галлием или висмутом алюминия по реакции окисления с водой в бемит и выделением водорода со скоростью 987—2600 л/(м²·мин). С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружены наноструктурированные частицы сплавов Al—Bi.

Гидролиз алюминия и его сплавов в водных растворах при высоких температурах все чаще используется для получения водорода [1—5]. Следует отметить две особенности гидролизных технологий получения водорода. Первая заключается в том, что получаемый гидролизный газообразный водород является высокочистым, превышающим чистоту даже электролитического водорода. Вторая особенность состоит в том, что из двух продуктов реакции гидролиза — газообразный водород и оксиды алюминия (бемит AlOOH или триоксид алюминия Al_2O_3) — стоимость оксидов алюминия примерно в 10 раз выше исходного алюминия [6]. Поэтому гидролизный газообразный водород в этой технологии имеет отрицательную стоимость.

Единственным недостатком алюмоводородных технологий является необходимость применения высоких температур, достигающих 1000 °С [6]. Для снижения рабочих температур алюминий чистотой не ниже 99.9 или 99.99 % активируют погружением прутков алюминия в жидкие ртуть, галлий или индий-галлиевый сплав в присутствии хлористоводородной кислоты (HCl) или другой кислоты с рН 0.2—4.0 [7]. В этом случае происходит амальгамирование или галлирование поверхности алюминия, в результате которого алюминий приобретает “высокую реакционную активность к воде, кислороду и органическим растворителям” [7]. Нам представляется более перспективным активирование алюминия введением таких металлов-активаторов, как галлий, висмут или

сплавы галлий—индий, в расплавленный алюминий [8—12]. При остывании сплава Al—Ga (3.0—5.0 % мас.) границы образующихся кристаллитов алюминия обогащаются висмутом, галлием или галлий—индием. Поскольку при кристаллизации сплава при охлаждении объем алюминия сжимается, а галлия увеличивается, в объеме сплава Al—Ga возникают напряжения, которые приводят к образованию микрокристаллических трещин [9], а при контакте с водой наблюдается коррозионное растворение алюминия с выделением водорода и с растрескиванием и “развалом” алюминий-галлиевого сплава.

Нами в работах [10—12] было показано, что висмут является более эффективным металлом-активатором алюминия, по сравнению с галлием [8] и сплавом галлий—индий [13]. Поэтому целью данной работы является изучение физико-химических и кинетических свойств активированного галлием и висмутом алюминия в реакции выделения водорода из воды.

Активированные галлием или висмутом алюминиевые сплавы получали в специальном алундовом реакторе с двойными стенками и теплоизоляцией между ними в атмосфере аргона сплавлением алюминия с определенным точно заданным количеством галлия (или висмута) и алюминия при 1000 °С в условиях энергичного гидродинамического перемешивания лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Сплавливали компоненты алюминий + металл-активатор в течение 20 мин, затем реактор со сплавом извлекали из вер-

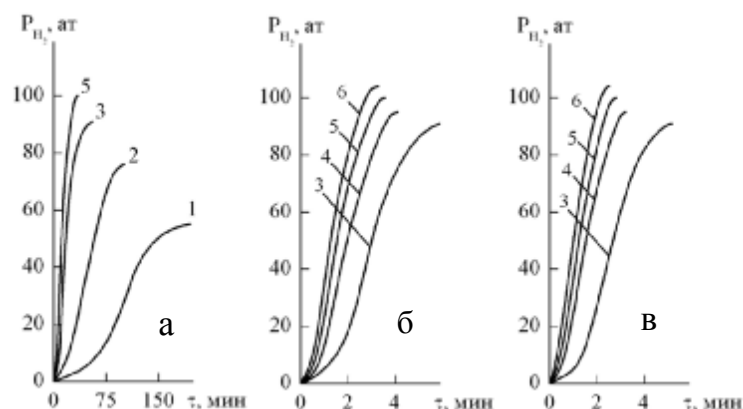


Рис. 1. Кинетические кривые выделения водорода из воды алюминием, активированным галлием 3.0 % мас. (а); висмутом 7.5 % мас. (б); висмутом 10.0 % мас. (в), при температурах: 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 275; 5 — 300; 6 — 325 °С.

тикальной тигельной печи и в течение 1—2 с разливали в графитовые изложницы с цилиндрическими отверстиями диаметром 10 мм для получения образцов заданного диаметра и длины. Детально методика эксперимента описана в работе [10]. Для получения сплавов активированного алюминия использовали высокочистые металлы — алюминий марки А-99.5, висмут Ви-0000 (99.9999 % Вi) и галлий Гл-99.9999 %. Методика снятия кинетических кривых p — τ коррозионного растворения в воде активированного алюминия в реакторе высокого давления детально описана в работах [9, 14].

Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия, активированного 3.0 % мас. галлия, в воде при температурах 150—300 °С приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б, в представлены кинетические кривые выделения водорода при добавках активатора висмута 7.5 и 10.0 % мас. Как видно, кинетические кривые p — τ при температурах 150 (а) и 250 °С (б, в) имеют четко выраженный для топохимических реакций сигмовидный ход. Следует отметить, что алюминий-висмутовые сплавы не являются гомогенными из-за высокого поверхностного натяжения алюминия ($\sigma = 930$ мН/м при 660—1550 °С) и низкого поверхностного

натяжения висмута ($\sigma = 375$ мН/м при 271—500 °С). Высокое поверхностное натяжение алюминия и значительно более низкое висмута (в 2.46 раза ниже) приводит к проявлению в системе Al—Bi эффекта расслаивания. Из кинетических кривых рис. 1 рассчитывали скорость выделения водорода в процессе взаимодействия активированного галлием или висмутом алюминия из соотношения

$$V_{H_2} = \Delta V_i / S \Delta \tau, \quad (1)$$

где V_i — количество выделившегося водорода за отрезок времени $\Delta \tau$.

Кинетические кривые выделения водорода ($\Delta V_i / S \Delta \tau$, л_{H₂}/(м²·мин)) в зависимости от времени (τ , мин) при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками галлия (3.0 % мас.) и висмута (7.5 и 10.0 % мас.), приведены на рис. 2, а–в. Как видно, сплавы алюминия, активированные висмутом, обладают в 2.1—2.4 раза более высокой скоростью вы-

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода $V_{H_2}^{max}$, времени их достижения τ_{max} , эффективных констант скорости k_p , индукционного периода τ_i от температуры и значения энергии активации E_a коррозионного растворения Al* в воде

Кинетические параметры	Температура, °C						E_a , кДж/моль
	150	200	250	275	300	325	
Al 97.0 %, Ga 3.0 %							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/(м ² ·мин)	148	258	631	843	984	1176	19.9
$\tau_{\text{макс}}$, мин	123	65	22	14	11	6	
k_p , мин ⁻¹	0.016	0.029	0.047	0.059	0.071	0.085	
τ_p , мин	86	33	14	9	6	2	
Al 92.5 %, Bi 7.5 %							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/(м ² ·мин)	CHA ¹	CHA	1704	1881	2102	2300	10.5
$\tau_{\text{макс}}$, мин	CHA	CHA	1.7	1.4	0.9	0.8	
k_p , мин ⁻¹	CHA	CHA	0.334	0.369	0.412	0.450	
τ_p , мин	CHA	CHA	1.5	0.9	0.7	0.6	
Al 90.0 %, Bi 10.0 %							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/(м ² ·мин)	CHA	CHA	1934	2093	2393	2594	10.6
$\tau_{\text{макс}}$, мин	CHA	CHA	1.6	1.1	0.8	0.6	
k_p , мин ⁻¹	CHA	CHA	0.379	0.410	0.469	0.509	
τ_p , мин	CHA	CHA	1.4	0.7	0.5	0.4	

¹ CHA — сплав не активен.

¹ CHA — сплав не активен.

деления водорода в единицу времени, чем сплавы алюминия, активированные галлием. Из данных рис. 2, а и табл. 1 следует, что максимальная скорость выделения водорода алюминием, активированным галлием при 300 °С, составляет 980 л_{H₂}/(м²·мин) и достигает этого значения за отрезок времени $\tau_{\text{макс}}$, равный 11 мин, а скорость выделения водорода алюминием, активированным висмутом, составляет 2100—2400 л_{H₂}/(м²·мин) и достигает этого значения за $\tau_{\text{макс}}$ 0.9 и 0.8 мин соответственно (см. рис. 2, а–в).

Данные рис. 2, б, в свидетельствуют о том, что скорость взаимодействия активированного висмута алюминия с водой на начальном этапе реакции мала, потом увеличивается, проходит через максимум и затем снижается до нуля — при 325 °С полное растворение алюминия достигается за 6.0 (б) и 5.2 мин (в). С увеличением температуры максимум на кривых скорости выделения водорода — время становится более четко выраженным и смещается в сторону меньшего времени. Так, максимальная скорость выделения водорода ($v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$) при взаимодействии алюминиевого сплава с содержанием висмута 7.5 % мас. с водой при температуре 250 °С составляет 1704 л/(м²·мин) и достигает этого значения за 1.7 мин. При температурах 275, 300, 325 °С максимальная скорость выделения водорода равна 1881, 2102, 2300 л/м²·мин и достигает этого значения за 1.4, 0.9, 0.8 мин. При увеличении содержания висмута также наблюдается рост скорости выделения водорода. Так, максимальная скорость выделения водорода при 300 °С и содержании висмута 7.5 % мас. составляет 2102 л/(м²·мин) и достигает этого значения за 0.9 мин, а при содержании висмута 10.0 % мас. $v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ составляет 2393 л/м²·мин и достигает этого значения за 0.8 мин.

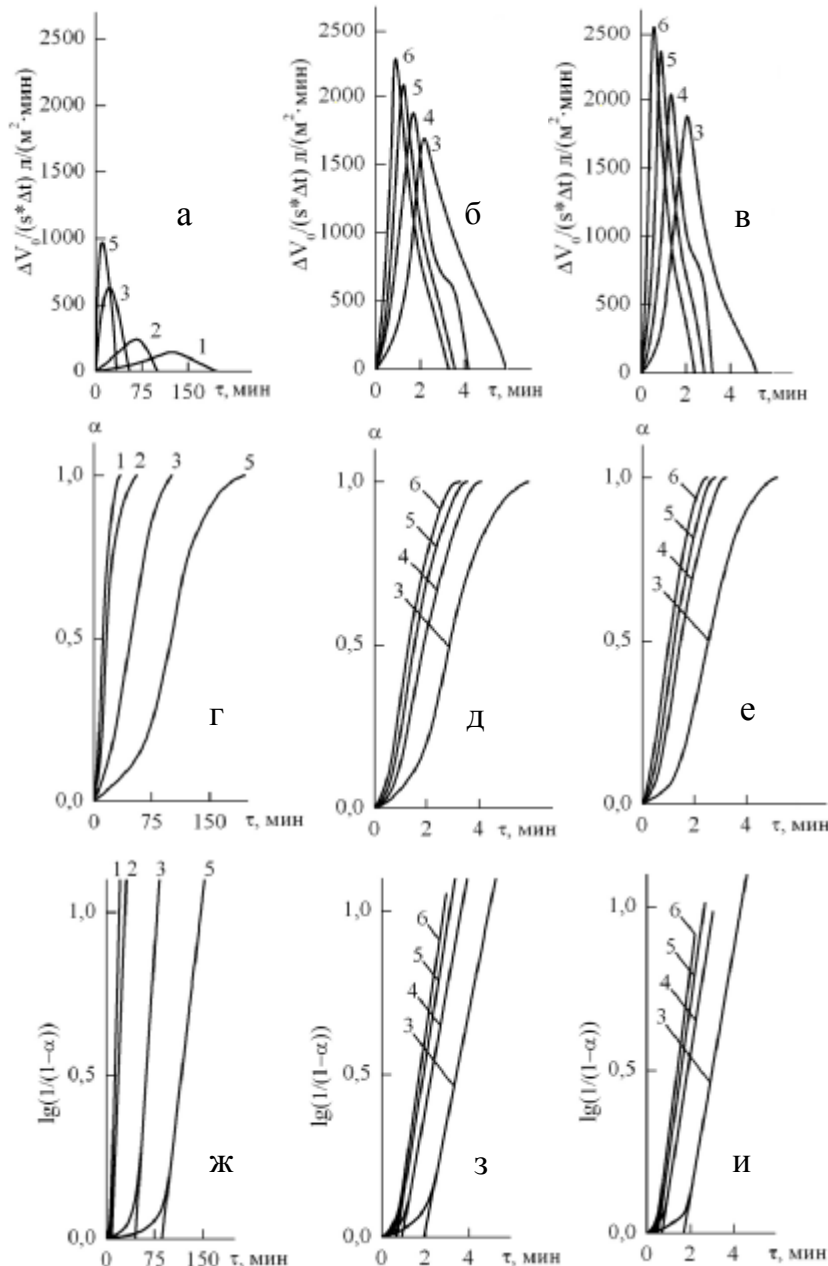


Рис. 2. Зависимости скорости выделения водорода $\Delta V_0/(s \cdot \Delta \tau)$ (а–в), степени превращения алюминия (α) (г–е) и $\lg 1/(1-\alpha)$ (ж–и) от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками 3.0 % мас. галлия (а, г, ж), 7.5 % мас. висмута (б, д, з), 10.0 % мас. висмута (в, е, и) при температурах: 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 275; 5 — 300; 6 — 325 °С.

Проведенные исследования показали, что сплавы алюминия с 7.5 и 10.0 % мас. висмута, закристаллизованные в неравновесных условиях, действительно проявляют большую реакционную спо-

способность к воде по сравнению с алюминий-галлиевым сплавом с содержанием галлия 3.0 % мас. Скорость выделения водорода возрастает с увеличением температуры. На рис. 2, *з-е* представлены кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с водой в интегральной форме — зависимость степени превращения (α) от времени при разных значениях температур. Из рис. 2, *з* видно, что для Al—Ga-сплавов кривые имеют характерный для топохимических реакций S-образный ход. В случае Al—Bi-сплавов (рис. 2, *д,е*) кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с водой имеют менее четко выраженный S-образный ход вследствие того, что сплавы алюминия с висмутом неомогенные из-за свойства алюминия вплоть до температуры 1050 °C образовывать с висмутом сплавы расслоения. Следует отметить, что α достигает единицы тем быстрее, чем выше температура. Из зависимости степени превращения α от времени τ определяли период индукции процесса растворения активированного алюминия в воде. Так, период индукции (τ_i) для сплава алюминия с 3.0 % мас. галлия при 150, 200, 250, 300 °C составляет 86, 33, 14 и 6 мин соответственно. Для сплавов алюминия с содержанием 7.5 и 10.0 % мас. висмута τ_i при 300 °C соответственно равен 0.7 и 0.5 мин.

Зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от τ , мин для исследованных сплавов в области температур 250—325 °C приведены на рис. 2, *ж-и*. Как видно, при исследованных температурах в области $\lg 1/(1-\alpha) \geq 0.1$ (что отвечает $\alpha \geq 0.21$) кинетические кривые переходят в линейную область. Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях $\alpha \leq 0.21$, обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых $\lg 1/(1-\alpha) - \tau$ были использованы для расчета эффективных констант скоростей реакции (k) взаимодействия сплава Al—Bi с водой с выделением водорода при разных температурах. Значения констант скорости взаимодействия алюминия, активированного галлием или висмутом, приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант скорости была использована для расчета эффективных энергий активаций взаимодействия активированного алюминия с водой по уравнению:

$$E = \lg \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, 1.987 кал/моль; $\lg \alpha$

— угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах $\lg k_i - 1/T$.

Полученные значения E_a приведены в табл. 1. Значения энергии активации реакции выделения водорода из воды активированным галлием алюминия равно 19.9 кДж/моль, а при активации висмутом $E_a = 10.5 - 10.6$ кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости. Из данных табл. 1 следует, что константы скорости реакции взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой имеют большие значения, чем алюминия, активированного галлием. Нам представляется, что более высокая скорость реакции выделения водорода из воды алюминием, активированным висмутом, по сравнению со скоростью выделения водорода алюминием, активированным галлием, обусловлена физико-химическими свойствами висмута и галлия в бинарных системах Al—Bi, Al—Ga, например, от растворимости компонентов в бинарных системах Al—Bi, Al—Ga в твердом состоянии. По данным работы [16] на растворимость компонентов в твердом состоянии оказывает влияние размерный фактор и электроотрицательность, которые исследуются с помощью “метода эллипсов” [16, 17]. На рис. 3 приведены построенные нами два эллипса растворимости металлов в твердом алюминии с образованием непрерывных твердых растворов в определенном интервале составов (малый эллипс) и ограниченных твердых растворов (большой эллипс). В малом эллипсе большая ось равна ± 0.2 единиц электроотрицательности, а малая ось соответствует разности атомных радиусов растворимых металлов и отвечает $\pm 8\%$. Как видно, в малый эллипс входят такие металлы, как Ga, Zn, Nb, Ti, Ta и V. Эти металлы в бинарной системе Al— M_i должны образовывать твердые растворы в широком интервале составов. Действительно, как показал анализ строений диаграмм состояния [18—22], компоненты, входящие в малый эллипс — Ga, Zn, Nb, Ti, Ta V, образуют с алюминием широкие области твердых растворов. Компоненты алюминиевых двойных сплавов, входящие в большой эллипс (Cd, Ag, Ge, Si, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn), склонны к образованию ограниченных твердых растворов, % ат.: Cd 0.108, Co 0.009, Cr 0.40, Cu 2.480, Fe 0.003, Ge 2.800, Mn 0.621, Si 1.500 и др.

В этом случае большая ось эллипса равна ± 0.4 электроотрицательности, а малая ось соответствует разности атомных радиусов ($\Delta r_i = 15\%$). Дей-

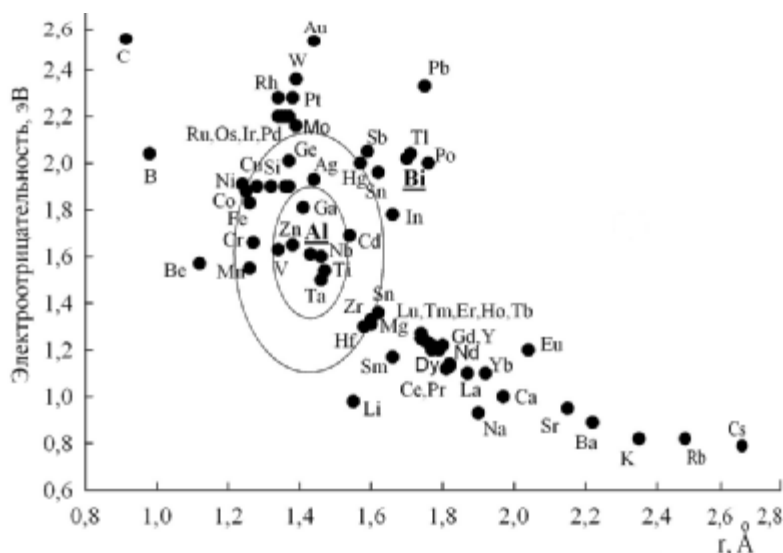


Рис. 3. Эллипсы растворимости металлов в алюминии с образованием твердых растворов (малый эллипс) и смешанных кристаллов (большой эллипс). Металлы, располагающиеся вне большого эллипса, образуют расслаивающиеся системы Al—M₂.

ствительно, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Ge, Li, Ag, Cd формируют ограниченные области твердых растворов. Многие из приведенных металлов проявляют высокое сродство к алюминию и образуют интерметаллиды следующего состава: $MnAl_5$, $MnAl_4$, $MnAl_3$, $CrAl_7$, Cr_2Al_{11} , $CrAl_4$, $CrAl_3$, Cr_2Al_9 , Cr_5Al_8 , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, Co_2Al_9 , Co_2Al_5 , $CoAl$, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_3Al , а Si, Ge, Cd образуют с алюминием эвтектики и области с малой растворимостью в твердом алюминии (1.59, 2.8, 0.1 % ат. соответственно).

Многие из металлов, расположенных за пределами большого эллипса, имеют высокую реакционную способность к алюминию и образуют интерметаллиды, например, MoAl_5 , MoAl_3 , MoAl_2 , VAl_3 , V_5Al_8 , PrAl_4 , PrAl_2 , PrAl , Pr_3Al_2 , UAl_4 , UAl_3 , UAl_2 , WAl_{12} , WAl_5 , WAl_4 , ThAl_3 , Th_2Al_3 , Th_3Al_2 , Th_2Al , что свидетельствует о практически ничтожной растворимости в твердом алюминии. Ряд металлов, расположенный за пределом большого эллипса, образует расслаивающие системы с ничтожной растворимостью в твердом и жидком алюминии ($\geq 0.1 \pm 0.001$ % ат.). К таким алюминиевым сплавам можно отнести Bi—Al , In—Al , Tl—Al , Pb—Al и др. [18—20]. Таким образом, металлы с электроотрицательностью больше 2.12 эВ и $r_i > 1.65 \text{ \AA}$ (рис. 3) проявляют высокое сродство к алюминию и образуют с ним интерметаллиды, часто ионного типа.

Металлы с электродным потенциалом, более электроположительным по отношению к алюминию и более прочной кристаллической решеткой, чем у алюминия, образуют расслаивающиеся системы $M-Al$. Такие системы не образуют твердых растворов с алюминием, сплавы, полученные на их основе в виде наноструктурированных алюминийсодержащих частиц, обладают высокой реакционной способностью к воде, кислороду воздуха и весьма перспективны для использования их в качестве ЭАВ.

Экспериментально установлено, что при большом различии в величинах атомных радиусов, превышающих примерно 14—15 %, требуется большая энергия для внедрения более крупного атома металла в кристаллическую решетку основы и ее искажения, что приводит к ограниченной вза-

имной растворимости металлов в твердом состоянии [17]. Атомные радиусы алюминия, галлия и висмута при координационном числе, равном 12, составляют 1.43, 1.41 и 1.70 Å, а электроотрицательность по Полингу этих металлов соответственно равна 1.61, 1.81 и 2.02 эВ.

Особенностью висмута и галлия является то, что при затвердевании этих металлов их объем увеличивается. Так, при затвердевании расплавленного висмута его объем увеличивается более, чем на 3 %, что объясняется образованием ковалентных связей в кристаллическом висмуте и исчезновением их в расплавленном [21]. Плотность висмута при 20, 271 (т.плав.) и 365 °С соответственно равна 9,8, 10,04, 9,95 г/см³. Зависимость плотности жидкого висмута от температуры в интервале 400—800 °С описывается уравнением:

$$d = 10.3940 - 1.2361 \cdot 10^{-3} T. \quad (3)$$

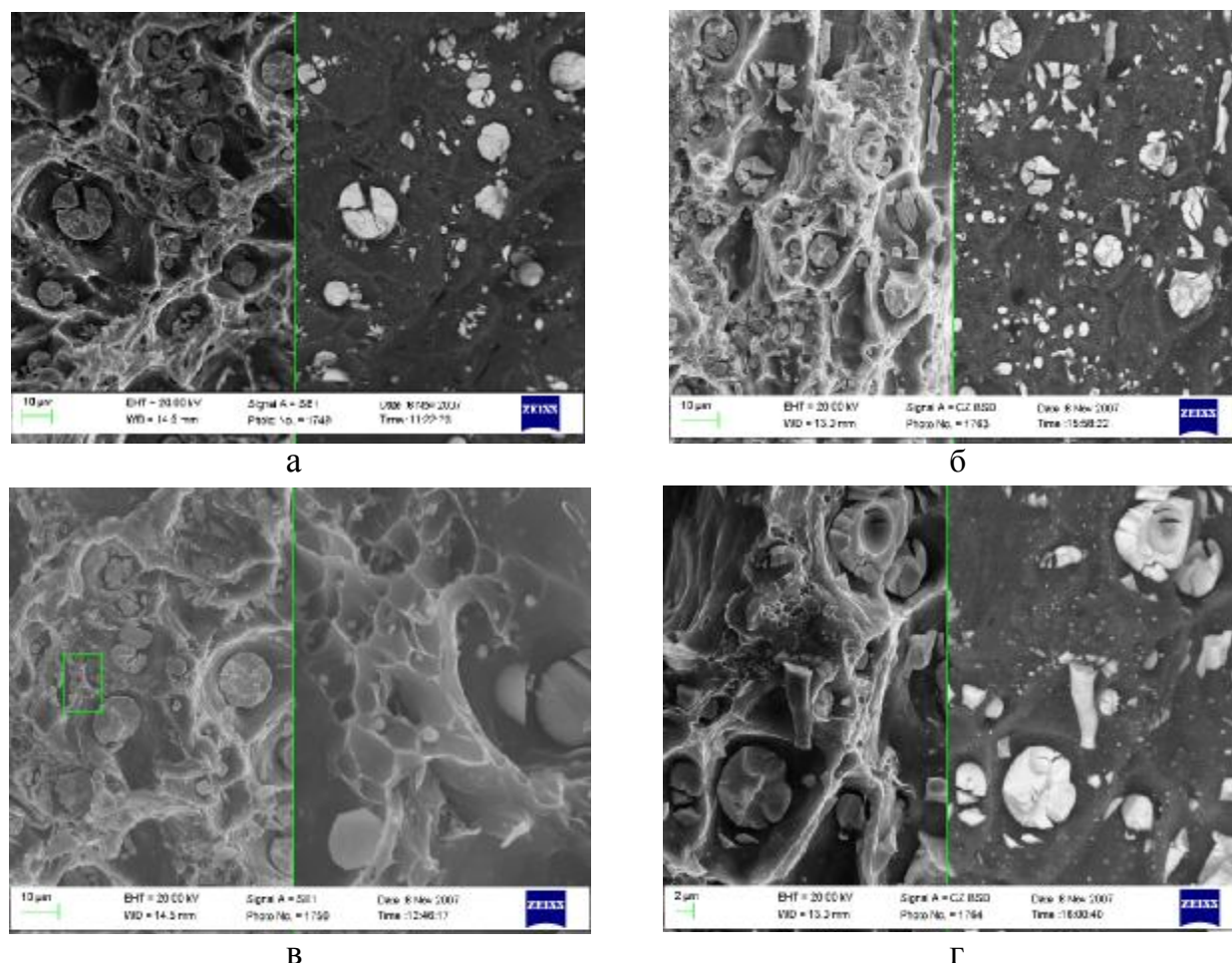


Рис. 4. Микроструктура свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 (а) и 10.0 % мас. (б) висмута, во вторичных (SEI) и отраженных (BEI) электронах при увеличении в 1000 крат с разрешением 10 мкм (а,б) и в 5000 крат с разрешением 2 мкм (в,г).

мН/м, а сплава Al—Ga при C_{Ga} , равной 0.01 и 0.03 % мас., снижается соответственно до 830 и 740 мН/м [23]. Увеличение концентрации галлия в сплаве Al—Ga не влияет на поверхностное натяжение жидкого алюминия в соответствии с уравнением [23]:

$$\sigma_{Al-Ga} = 862 + 2.34C_{Ga}, \quad (4)$$

где C_{Ga} — содержание Ga в % (по массе). Поэтому основной вклад в увеличение реакционной способности алюминия к воде вносит деформационная составляющая, приводящая из-за изменения объема атомов металла-активатора галлия или висмута при охлаждении к растрескиванию объемной макроструктуры сплавов Al—Ga или Al—Bi. При этом важную роль при кристаллизации термозависимых объемов атомов Bi и Ga играет и

поверхностное натяжение сплавов в бинарных системах Al—Ga и Al—Bi.

На рис. 4 приведена микроструктура свежего излома ЭАВ на основе алюминия, активированного висмутом, снятая на микроскопе ZEISS EVO 50XVP, с использованием низкоэнергетических (НЭ) SEI и высокоэнергетических (БЕС) электронов. Отчетливо видны белые фазы, являющиеся наночастицами висмута (100—300 нм) и нанокластерами (1—1.5 мкм), состоящими из 5—12 наночастиц висмута. Также четко просматриваются белые (8—11 мкм) фазы, которые представляют собой глобулы, обогащенные висмутом.

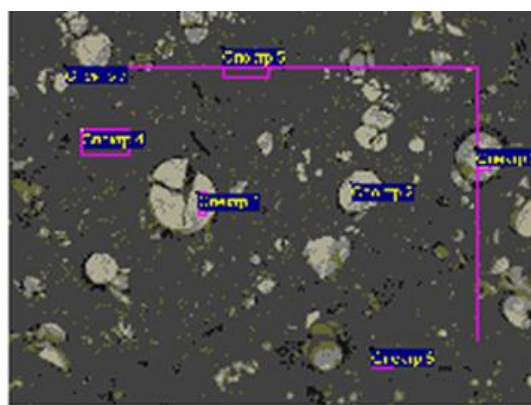
Количественный состав глобул и нанокластеров, выявленных на поверхности свежего излома Al—Bi-сплава, анализировали методом рентгено-спектрального (INCO 450) анализа при увеличе-

Т а б л и ц а 2

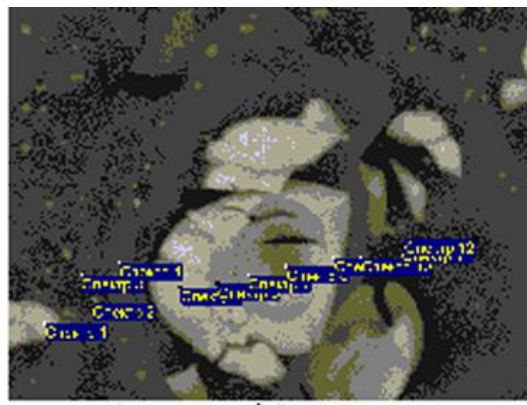
Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа для точек на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 и 10.0 % мас. висмута

Спектр	Al	Bi	Сумма
Al 92.5 %, Bi 7.5 %, точки указаны на рис. 5, а			
Спектр 1	11.25	88.75	100.00
Спектр 2	7.71	92.29	100.00
Спектр 3	15.42	84.58	100.00
Спектр 7	78.63	21.37	100.00
Al 90.0 %, Bi 10.0 %, точки указаны на рис. 5, б			
Спектр 1	65.11	34.90	100.00
Спектр 2	10.15	89.86	100.00
Спектр 7	94.21	5.79	100.00
Спектр 8	98.11	1.89	100.00

нии в 1000—1300 крат (с разрешением 70—9 мкм.). Данные количественного анализа глобул и нанокластеров приведены в табл. 2. Из них видно, что глобулы, (точки анализа приведены на рис. 5, а), 1, 2 и 3 содержат 88.75; 92.29 и 84.58; % мас. висмута и только 11.25; 7.71 и 15.42 % мас. алюминия соответственно. Следовательно, система Al—Bi, закристаллизованная с достаточно высокой скоростью, является неравновесной и неоднородной. Об этом также свидетельствуют данные рис. 4, б, в и табл. 2 для сплавов, содержащих 7.5 и 10.0 % мас. висмута.



а



б

Рис. 5. Точки на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 (а) и 10.0 % мас. (б) висмута, для которых выполнен элементный анализ методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении 1300 (а) и 10000 крат (б) с разрешением 70 (а) и 9 мкм (б).

Сигмовидный ход кинетических кривых характерен для протекания топохимических реакций с образованием и ростом зародышей твердой фазы конечного продукта реакции, на границе раздела фаз сплав—раствор, например, бемита по реакции:



где Q — тепловой эффект реакции образования бемита (5) и газообразного водорода ($Q = -\Delta H_{\text{обр}}^0 = 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обрH}_2\text{O}}^0) - 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обрAlOOH}}^0) = 2 \cdot (-985) - 2 \cdot (-285.83) = 1398.34$ кДж).

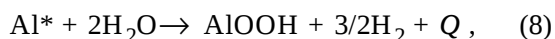
Экзотермический эффект реакции (5) обусловлен тем, что энтальпия образования AlOOH ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = -985$ кДж/моль) значительно меньше, чем у воды (-285.83 кДж/моль), и, следовательно, при протекании реакции (5) наблюдается выделение теплоты, отвечающее $Q = 1398.34$ кДж при растворении двух молей активированного алюминия ($2 \cdot 26.9815 \text{ г} = 53.9630 \text{ г Al}^*$). Поэтому растворение в воде ЭАВ на основе алюминия является самоподдерживающейся реакцией.

Механизм коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом (или галлием) при контакте с водой, можно представить в виде следующей совокупности реакций:



Протекание реакции окисления активированного алюминия Al* (6) и сопутствующей окислительно-восстановительной реакции (7) приводило

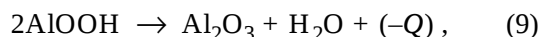
к суммарной реакции:



где Q — тепловой эффект реакции коррозионного растворения одного моля активированного алюминия (Al^*) в воде с образованием бемита и выделением водорода.

Следует отметить, что коррозионная стойкость алюминия обусловлена защитными свойствами наноразмерной по толщине оксидной пленки, которая возникает на свежей поверхности за малые доли секунды (примерно за 10^{-5} с) и достигает толщины примерно $10 \text{ \AA}$ “за считанные секунды” [24].

Образующийся на поверхности алюминия бемит склонен к эндотермической реакции обезвоживания:



где $-Q$ — эндотермический эффект реакции (9), равный 8.17 кДж/моль и поглощаемый из окружающей среды.

Следует отметить, что гетерогенное распределение висмута в глобулах, кластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноструктурированных гальванических элементов.

При этом, поскольку алюминий ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.662 \text{ В}$) и галлий ($E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}}^0 = 0.560 \text{ В}$) имеют электроотрицательные стандартные электродные потенциалы, а висмут ($E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0.200 \text{ В}$) имеет электроположительный потенциал, э.д.с. гальванических элементов (ГЭ) Al—Ga и Al—Bi сильно различаются между собой. В системе Al—Ga э.д.с. ГЭ ($\Delta E = -0.560 - (-1.662) = 1.10 \text{ В}$) имеет меньшее значение, чем гальванические элементы в системе Al—Bi , э.д.с. которых равна $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862 \text{ В}$. Этим, наряду с приведенными выше факторами, также объясняется большая эффективность висмута как активатора реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды по сравнению с галлием.

Таким образом, методом высокотемпературной волюмометрии изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом или галлием алюминия с водой в интервале температур $150\text{—}325^\circ\text{C}$. Определены кинетические параметры реакции и предложен механизм выделения водорода из воды алюминием, активированным галлием или висмутом.

Рассчитаны константы скорости, энергии ак-

тивации и степени превращения алюминия, активированного галлием или висмутом, в указанном интервале температур в реакции взаимодействия с водой с выделением водорода и образованием бемита (AlOOH). При этом скорость выделения водорода составляла при 300°C для алюминия, активированного 3.0% мас. галлия, $987 \text{ л/(м}^2\cdot\text{мин)}$ и $2300, 2600 \text{ л/(м}^2\cdot\text{мин)}$ — для алюминия, активированного 7.5 и 10.0% мас. висмута.

С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружено, что висмут в системе Al—Bi образует как глобулы BiAl_x и кластеры Bi_n ($n = 3\text{—}6$), так и наноструктурированные частицы сплавов Al—Bi , обогащенные тем или иным компонентом под воздействием поверхностного натяжения и межатомного взаимодействия. То же относится к сплаву Al—Ga .

РЕЗЮМЕ. Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких тисках досліджено кінетику і механізм взаємодії активованого вісмутом і галієм алюмінію з водою в інтервалі температур $150\text{—}325^\circ\text{C}$. Розраховано кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм корозійного розчинення з виділенням водню із води алюмінію, активованого галієм або вісмутом. Визначено кінетичні параметри (константи швидкості, енергії активації і ступінь перетворення) при взаємодії з водою активованого галієм або вісмутом алюмінію по реакції окиснення з водою у беміт і виділенням водню зі швидкістю $987\text{—}2600 \text{ л/(м}^2\cdot\text{хв)}$. З допомогою електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP виявлено наноструктуровані частинки сплавів Al—Bi .

SUMMARY. The kinetics and mechanism of interaction between bismuth- and gallium-activated aluminium and water in a temperature range of $150\text{—}325^\circ\text{C}$ have been studied by high-temperature high-pressure volumetry. The kinetic parameters of the reaction have been calculated, and a mechanism of corrosive dissolution of gallium- or bismuth-activated aluminium with hydrogen evolution from water is proposed. Kinetic parameters (rate constants, activation energies and degrees of transformation) in the case of interaction between gallium- or bismuth-activated aluminium and water by the reaction of water oxidation of aluminium to boehmite with hydrogen evolution of a rate of $987\text{—}2600 \text{ L/(m}^2\cdot\text{min)}$ have been determined. Nanostructured Al—Bi alloy particles have been detected with the aid of a ZEISS EVO 50 XVP electron microscope.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Toino Aiscehiko, Sugixata Kazuyuki, Jsobe Toshihito, Jtose Shoich // Taikabutsu Refractories. -1996. -48,

- № 12. -Р. 660, 661.
3. Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др. // Цвет. металлургия. -2000. -№ 1. -С. 65—68.
 4. Колбанев И.В., Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. // Хим. физика. -2000. -19, № 8. -С. 96—98.
 5. А.с. 1699896 СССР, МКИ5С 01 В 3/08/. -Опубл. 23.12.91. -Бюл. изобрет. № 47.
 6. Шейдлин А.Е., Жук А.З. // Рос. хим. журн. -2006. -50, № 6. -С. 105—108.
 7. Pat. 1436733, Англия. -Опубл. 26.05.76.
 8. А.с. 535364 СССР, МКл С22, С21/00. -Опубл. 15.11.76. -Бюл. изобрет. № 42.
 9. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -58, № 3. -С. 542—550.
 10. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3—9.
 11. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Наук. звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, 12—13 листопада 2008 року. -Київ, 2008.
 12. Пат. № 35192, Україна. (19) UA МПК C01B 3/012. -Опубл. 10.09.2008.
 13. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 1.-С. 9—15.
 14. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Там же . -1984. -50, № 2. -С. 161—169.
 15. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard Electrode Potentials. -New York: J. Wiley and Sone, 1978.
 16. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. -М.: Металлургиздат, 1980.
 17. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Физико-химические основы. -Алма-Ата: Наука, 1973.
 18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1.
 19. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1.
 20. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
 21. Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.И. Металлургия висмута. -Алма-Ата: Наука,
 22. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
 23. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
 24. Коррозия. Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера, пер. с англ. -М.: Металлургия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 02.07.2009

УДК 546.18+546.824+541.48

О.А. Брусиловец, О.В. Виніченко, А.І. Брусиловец, Р.Д. Лампека

РЕАКЦІЇ ТЕТРААЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ЗІ СПОЛУКАМИ ДВОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ, ЯКІ МІСТЯТЬ КРАТНІ P=N-ЗВ'ЯЗКИ

Встановлено, що при взаємодії алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) зі сполуками $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ та $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ у середовищі бензолу протікають реакції 1,2-приєднання по кратному зв'язку $\text{P}=\text{N}$, які приводять до утворення чотиричленних германовмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Висновки про перебіг хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблені на основі ЯМР-спектроскопії (^{31}P , ^{13}C , ^1H). Вивчено деякі хімічні властивості одержаних сполук.

Останні три десятиліття ознаменувалися стрімким розвитком хімії сполук двокоординованого тривалентного та трикоординованого п'ятивалентного фосфору, що містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. Вони мають високу реакційну здатність і легко вступають у реакції з органічними, неорганічними та металоорганічними сполуками [1]. Вивчення таких реакцій є перспективним для одержання нових типів координаційних та металоорганічних сполук.

Раніше [2] нами було показано, що при взаємодії сполук типу $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (1) і $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ (2) з алкоксидами та алкоксихлоридами титану легко протікають реакції 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку, які приводять до утворення чотиричленних титановмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Отримані таким шляхом сполуки, як правило, містять у своєму складі атоми металу з незвичайними координаційними числами,

© О.А. Брусиловец, О.В. Виніченко, А.І. Брусиловец, Р.Д. Лампека, 2010

що може бути важливим при їхньому практичному застосуванні.

Враховуючи зазначене вище, нами була вивчена взаємодія алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_4$, де $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$, зі сполуками 1 та 2.

Усі експериментальні дослідження були проведені при використанні стандартних методів роботи Шленка в середовищі аргону. Органічні розчинники перед використанням ретельно абсолютувалися.

ЯМР-спектроскопічні дослідження проведені на приладі Varian "Mercury" з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався C_6D_6 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до SiMe_4 як внутрішнього стандарту (^1H , ^{13}C) і 85% H_3PO_4 — як зовнішнього стандарту (^{31}P). Сполуки 1 та 2 одержані за методиками [3, 4]. Алкоксида германію синтезовано згідно з роботою [5].

Було встановлено, що при взаємодії алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_4$, де $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$, зі сполукою 1 у середовищі органічного розчинника (бензен, толуен, гексен) легко протікають реакції 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку, як це показано на схемі 1. При цьому утворюються чотиричленні германійвмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом кисню алкоксидної групи. Висновок про такий шлях протікання реакції зроблений нами на підставі даних ЯМР-спектрос-

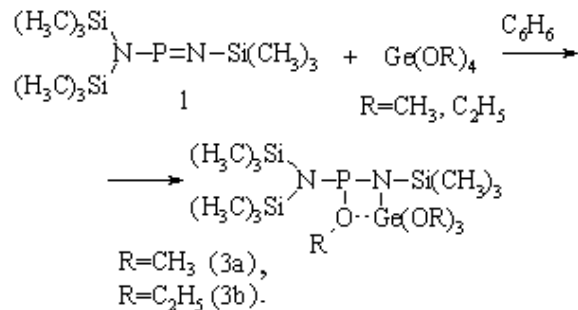


Схема 1.

копії ^{31}P , ^{13}C і ^1H (таблиця). Як видно з цих даних, хімічний зсув фосфору для сполук 3a і 3b знаходиться при 158.4 та 154.9 м.ч., що характерно для трикоординованого фосфору з подібним оточенням [6]. З іншого боку, одержані нами дані ЯМР-спектроскопії дуже близькі до тих, які ми отримали раніше при вивченні взаємодії алкоксидів титану зі сполукою 1 [6]. У цьому випадку будова продуктів реакції була встановлена за даними рентгеноструктурних досліджень [7].

Сполуки 3a і 4b можуть бути виділені в чистому стані відразу ж після завершення реакції (3—4 доби) і відгонки розчинника у вакуумі. Вони являють собою в'язкі безкольорові рідини, що стабільні в інертній атмосфері. Їх індивідуальність доведена даними елементного аналізу та ЯМР-спектроскопічними дослідженнями (таблиця).

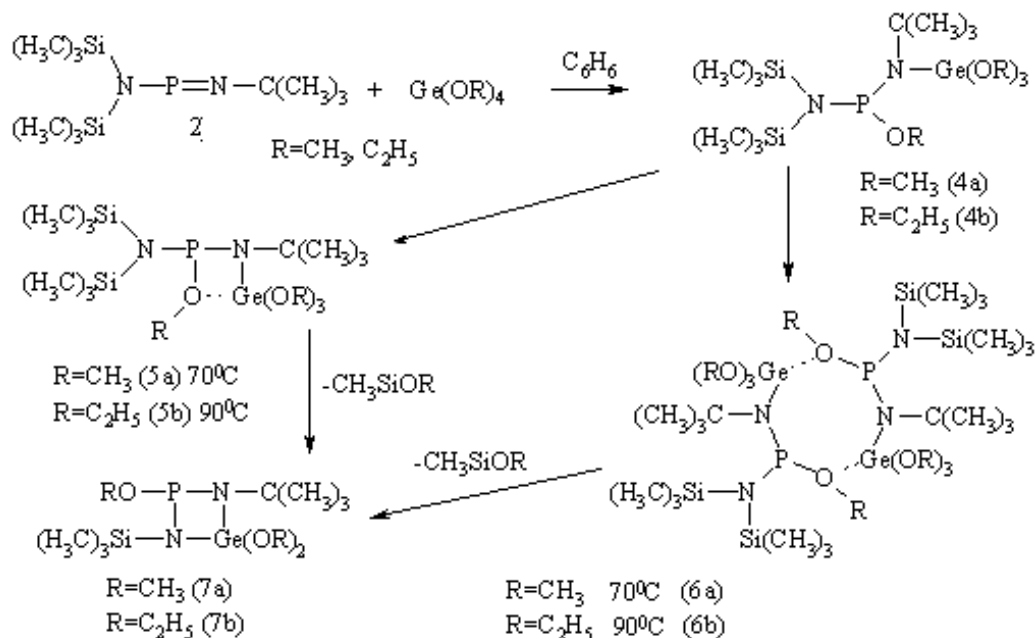


Схема 2.

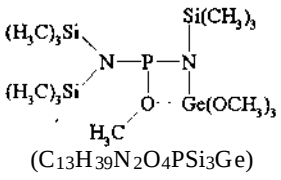
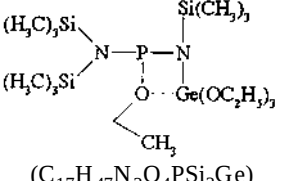
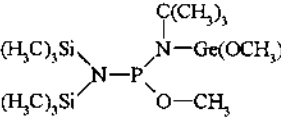
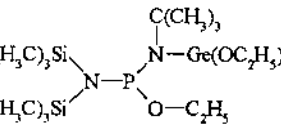
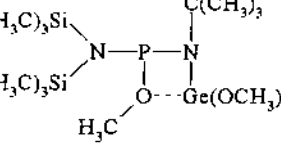
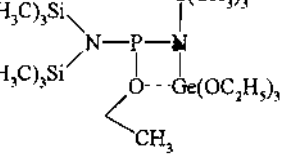
Цікаво зазначити, що тетраізопропоксид германію не реагує зі сполуками 1 та 2 навіть при нагріванні.

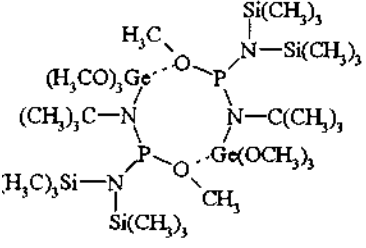
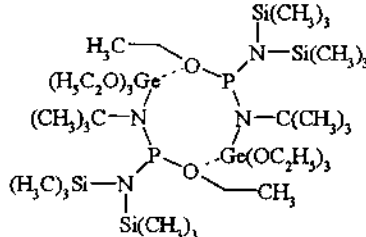
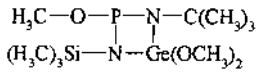
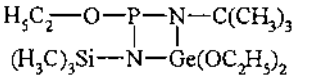
Значно складніше протікають реакції алкоксидів германію зі сполукою 2. Реакція тетраметоксиду германію зі сполукою 2 у середовищі бензолу при кімнатній температурі завершується через сім діб. Її результатом є утворення чотирьох сполук з $\delta^{31}\text{P}$ (м.ч.): 146.7 (4a), 159.4 (5a), 140.10 (6a) і 123 (7a) та їх вмістом, %: 30, 60, 5 та 4 відповідно.

В ЯМР-спектрі ^{13}C реакційної суміші приведеного вище складу, яка містить в основному сполуки 4a та 5a, легко розділити сигнали цих двох сполук (таблиця). Порівнюючи ці дані з тими, які ми одержали раніше при вивченні взаємодії сполуки 2 з алкоксидами титану [8], можна зробити висновок, що реакція протікає згідно зі схемою 2.

На першому етапі йде реакція 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку з утворенням сполуки 4a. На другій стадії сполука 4a перетворю-

Дані ЯМР-спектроскопії сполук 3—7

Сполука	Бруто-формула	C	H	N	Ge	ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч.; J , Гц)
3a	 (C ₁₃ H ₃₉ N ₂ O ₄ PSi ₃ Ge)	32.87* 32.65	8.21 8.30	5.89 5.60	15.29 15.10	^{31}P 158.4; ^1H 0.42 (с, 18H, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 0.48 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 3.31 (д, 3H, $^3J_{\text{PH}}=14.4$ Гц, POCH ₃), 3.65 (с, 9H, Ge(OCH ₃) ₃); ^{13}C 3.22 (д, $^3J_{\text{PC}}=7$ Гц, NSi(CH ₃) ₃), 4.59 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 51.57 (с, Ge(OCH ₃) ₃), 51.51 (д, $^2J_{\text{PC}}=25$ Гц, POCH ₃)
3b	 (C ₁₇ H ₄₇ N ₂ O ₄ PSi ₃ Ge)	38.44 38.25	8.85 8.68	5.89 5.10	13.68 13.50	^{31}P 154.9; ^1H 0.44 (с, 18H, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 0.49 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.26 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.27 (т, 9H, Ge(OC ₂ H ₅) ₃), 3.75 (м, 2H, POCH ₂ CH ₃), 3.96 (к, 6H, Ge(OC ₂ H ₅) ₃); ^{13}C 3.69 (д, $^3J_{\text{PC}}=7$ Гц, NSi(CH ₃) ₃), 4.80 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 16.20 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, POCH ₂ CH ₃), 18.28 (с, GeOC ₂ H ₅), 59.4 (с, GeOC ₂ H ₅), 60.92 (д, $^2J_{\text{PC}}=25$ Гц, POCH ₂ CH ₃)
4a		—	—	—	—	^{31}P 146.7; ^{13}C 3.08 (д, $^3J_{\text{PC}}=6$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 6.7 (д, $^3J_{\text{PC}}=21$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 33.43 (д, $^3J_{\text{PC}}=3$ Гц, C(CH ₃) ₃), 51.44 (с, Ge(OCH ₃) ₃), 51.68 (д, $^2J_{\text{PC}}=26$ Гц, POCH ₃), 59.45 (с, C(CH ₃) ₃)
4b		—	—	—	—	^{31}P 143.7; ^{13}C 3.52 (д, $^3J_{\text{PC}}=6$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 6.81 (д, $^3J_{\text{PC}}=23$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 16.21 (д, $^3J_{\text{PC}}=7$ Гц, POCH ₂ CH ₃), 18.35 (с, GeOCH ₂ CH ₃), 33.58 (д, $^3J_{\text{PC}}=2$ Гц, C(CH ₃) ₃), 57.17 (д, $^2J_{\text{PC}}=11$ Гц, C(CH ₃) ₃), 59.21 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 61.05 (д, $^2J_{\text{PC}}=25$ Гц, POCH ₂ CH ₃)
5a		—	—	—	—	^{31}P 159.43; ^{13}C 4.53 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 33.11 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц, C(CH ₃) ₃), 51.49 (с, GeOCH ₃), 52.54 (д, $^2J_{\text{PC}}=28$ Гц, POCH ₃), 55.15 (д, $^3J_{\text{PC}}=13$ Гц, C(CH ₃) ₃)
5b		—	—	—	—	^{31}P 154.58; ^{13}C 4.76 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, N(Si(CH ₃) ₃) ₂), 16.14 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, POCH ₂ CH ₃), 18.42 (с, GeOCH ₂ CH ₃), 33.18 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, C(CH ₃) ₃), 56.25 (д, $^3J_{\text{PC}}=11$ Гц, C(CH ₃) ₃), 59.39 (с, GeOCH ₂ CH ₃), 61.79 (д, $^2J_{\text{PC}}=28$ Гц, POCH ₂ CH ₃)

Сполука	Бруто-формула	C	H	N	Ge	ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч.; J , Гц)
6a		—	—	—	—	^{31}P 140.1; ^{13}C $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ 4.07 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 32.26 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.83 (д, $^2J_{\text{PC}}=18$ Гц, POCH_3), 50.74 (с, GeOCH_3), 50.97 (с, GeOCH_3), 52.63 (с, GeOCH_3), 51.46 (д, $^2J_{\text{PC}}=3$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
6b		—	—	—	—	^{31}P 136.12; ^{13}C 4.13 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 16.79 (д, $^3J_{\text{PC}}=8$ Гц, POCH_2CH_3), 18.42 (с, $\text{GeOCH}_2\text{CH}_3$), 32.27 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.87 (д, $^2J_{\text{PC}}=15$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.73 (д, $^2J_{\text{PC}}=22$ Гц, POCH_2CH_3), 60.64 (с, $\text{GeOCH}_2\text{CH}_3$)
7a		$\frac{33.84}{33.69}$	$\frac{7.67}{7.49}$	$\frac{7.89}{7.61}$	$\frac{20.47}{20.25}$	^{31}P 123.0; ^1H 0.26 (с, 9H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.28 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.42 (д, 3H, $^3J_{\text{PH}}=9$ Гц, POCH_3), 3.55 (с, 3H, GeOCH_3), 3.76 (с, 3H, GeOCH_3); ^{13}C 1.07 (д, $^3J_{\text{PC}}=3$ Гц, NSiCH_3), 32.29 (д, $^3J_{\text{PC}}=6$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.12 (д, $^2J_{\text{PC}}=3$ Гц, POCH_3), 51.26 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.31 (с, GeOCH_3), 52.42 (с, GeOCH_3)
7b	 ($\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{GeN}_2\text{O}_3\text{PSi}$)	$\frac{39.32}{39.30}$	$\frac{8.32}{8.11}$	$\frac{7.06}{6.80}$	$\frac{18.30}{18.15}$	^{31}P 125.5; ^1H 0.29 (с, 9H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.21 (м, 3H, POCH_3), 1.23 (м, 3H, GeOCH_3), 1.29 (м, 3H, GeOCH_3), 1.32 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.88 (к, 2H, GeOCH_3), 3.93 (м, 2H, $^3J_{\text{PH}}=6.8$ Гц, POCH_3), 4.41 (к, 2H, GeOCH_3); ^{13}C : 1.31 (д, $^3J_{\text{PC}}=3$ Гц, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 16.27 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц, POCH_3), 18.10 (с, GeOCH_3), 18.69 (с, GeOCH_3), 32.44 (д, $^3J_{\text{PC}}=6$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.37 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.73 (с, POCH_2CH_3), 59.51 (с, $\text{GeOCH}_2\text{CH}_3$), 60.33 (с, $\text{GeOCH}_2\text{CH}_3$)

* У чисельнику — розраховано, в знаменнику — знайдено (%).

ється в сполуку 5a шляхом замикаання чотиричленного германовмісного гетероциклу містковим атомом кисню метоксидної групи.

Можна припустити, що, крім цього шляху переходу сполуки 4a у більш стабільний стан 5a, існує й інший шлях, пов'язаний з її димеризацією за рахунок двох місткових атомів кисню меток-

сидної групи з утворенням восьмичленного гетероциклу сполуки 6a. Всі три сполуки мають близьку хімічну природу (трикоординований фосфор з однаковим оточенням), що підтверджується їхнім перетворенням в одну сполуку (7a) при нагріванні реакційної суміші до 70 °C протягом 20 год. Сполука 7a може бути виділена в чистому

стані після видалення розчинника у вакуумі. За даними ЯМР-спектроскопії (таблиця) можна зробити висновок, що утворення сполуки 7а обумовлено реакцією, що приведена на схемі 2.

При кімнатній температурі з часом вміст сполук 4а та 5а зменшується, а 6а та 7а — збільшується. Аналізуючи зміни вмісту чотирьох сполук у реакційній суміші з часом, можна зробити висновки, що сполука 5а перетворюється в 7а, а сполука 4а — у 5а та 7а. Реакційна суміш після перебування при кімнатній температурі протягом 70 діб має склад, %: 3 (4а), 7 (5а), 39 (6а), 54 (7а). Нагрівання цієї суміші при 70 °С протягом 3 год приводить до повного перетворення сполук 4а та 5а і вона має склад, %: 39 (6а) і 61 (7а).

У ЯМР-спектрі ^{13}C цієї суміші легко розділити сигнали двох сполук — 6а та 7а (таблиця). Як видно з цих даних, три метоксидні групи біля атома германію в сполуках 4а та 5а були еквівалентними, тоді як в сполуці 6а вони стають не еквівалентними (50.74, 50.97, 52.63 м.ч.). На нашу думку, такі зміни обумовлені фіксацією двох атомів германію в циклі при димеризації сполуки 4а. Але спираючись тільки на ці дані, неможливо зробити остаточні висновки про будову сполуки 6а.

Реакція тетраетоксиду германію зі сполукою 2 протікає значно повільніше та завершується через п'ять тижнів (схема 2). Її результатом є утворення чотирьох сполук з $\delta^{31}\text{P}$ (м.ч.): 143 (4b), 154 (5b), 136.1 (6b) 125.5 (7b), їх вміст складає, %: 27 (4b), 37 (5b), 25 (6b), 11 (7b) відповідно. Склад цієї суміші змінюється з часом. Закономірності зміни складу, які ми спостерігали у випадку реакції $\text{Ge}(\text{OMe})_4$ зі сполукою 2, в повній мірі відносяться для реакції $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ зі сполукою 2.

Нагрівання реакційної суміші складу, %: 27 (4b), 37 (5b), 25 (6b), 11 (7b) до 90 °С протягом 30 год приводить до утворення сполуки 7b (схема 2). Ця сполука може бути виділена в чистому стані після видалення розчинника у вакуумі. Виснов-

ки про її будову зроблено на підставі даних хімічного аналізу та ЯМР-спектроскопії (таблиця).

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії алкоксидов германія состава $\text{Ge}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) с соединениями $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ в среде бензола протекают реакции 1,2-присоединения по кратной связи $\text{P}=\text{N}$, которые приводят к образованию четырехчленных германийсодержащих гетероциклов, замкнутых мостиковым атомом кислорода алкоксидной группы. Выводы о ходе химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР-спектроскопии (^{31}P , ^{13}C , ^1H). Изучены некоторые химические свойства полученных соединений.

SUMMARY. The interaction of germanium tetraalkoxides $\text{Ge}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) with compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ in benzene solution proceed reactions 1,2-addition to double bond of $\text{P}=\text{N}$ which lead to formation of four-membered heterocycles closed bridge bond of atom of oxygen alkoxides groups. Conclusions about a course of chemical reactions and a structure of compounds are made on the basis of a NMR spectroscopy (^{31}P , ^{13}C , ^1H). Some chemical properties of the compounds are investigated.

1. Regitz M., Scherer O.J. // Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry. -New York: Thieme Publ. Group, 1990.
2. Brusilovets A., Bdjhola V., Lis T., Sovitsky A. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. -1999. -**144–146**. -P. 729—732.
3. Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. -1973. -**85**, № 13. -S. 586—587.
4. Scherer O.J., Kuhn N. // J. Organometal. Chem. -1974. -**92**, № 1. -P. C3—C6.
5. Mazerolles M., Gregoire F. // Synth. react. Inorg. met-chem. -1986. -**16**. -P. 905.
6. Брусиловец А.И. // Докл. АН УССР. -Сер. Б. -1998. -№ 2. -С. 39—41.
7. Брусиловец А.И., Русанов Э. Б., Чернега А.Н., Бджола В.Г. // Журн. общ. химии. -1996. -**66**, № 2. -С. 228—232.
8. Брусиловец А.И., Трачевский В.В. // Там же. -1990. -**60**, № 7. -С. 1676—1678.

УДК 539.216.539.236 : 546.162

А.А. Быков, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MgO—CeF}_3\text{—EuF}_3$

С помощью группы экспериментальных методов показана возможность применения системы $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ для дофторирования кислородсодержащей примеси MgO в материале для интерференционной оптики — MgF_2 с низким показателем преломления. Анализ данных спектроскопии диффузного отражения и кривых ДТА и ТГА продуктов взаимодействия при 1000°C показывает наличие соединений Eu(II) и Ce(IV) . В пользу процесса взаимодействия между компонентами системы и фторирования MgO свидетельствуют данные РФА, а также батохромный сдвиг полосы поглощения в среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра.

Фторид магния является одним из наиболее широко используемых материалов для интерференционной оптики [1—3]. Покрытия на основе MgF_2 обладают низкими значениями показателей преломления в широкой спектральной области, незначительными коэффициентами рассеяния, весьма высокой климатической стойкостью в агрессивных средах.

Основными недостатками материалов на основе MgF_2 является их недостаточно высокие механическая прочность и оптическая прозрачность получаемых покрытий, а также недостаточная технологичность процесса термического испарения в вакууме; они обусловлены наличием в исходном материале кислородсодержащих примесей [4—6].

Ранее [7, 8] была изучена возможность применения EuF_3 в качестве фторирующей добавки, связывающей кислородсодержащую примесь в форме оксофторида европия, однако такая фаза оказалась весьма реакционноспособной в процессе испарения из-за выделения кислорода:



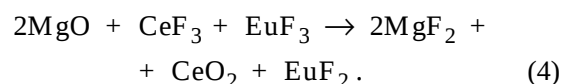
В качестве альтернативы может быть рассмотрена система $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ [9—10]. Европий и церий относятся к элементам лантанидного ряда, которым свойственна переменная валентность: Eu(II) и (III) , Ce(III) и (IV) . Это придает определенные специфические черты взаимодействиям между соединениями, в частности, фторидами упомянутых элементов. Установлено, что механизм взаимодействия в данной системе состоит в окислительно-восстановительной реакции:



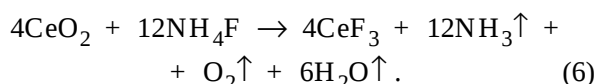
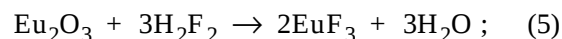
Однако термодинамическая оценка ($\Delta G_{298}^0 =$

127 кДж/моль) якобы свидетельствует о невозможности протекания процесса в стандартных условиях. Вероятно, он становится возможным благодаря стабилизации валентных состояний Eu(II) и Ce(IV) в ходе вторичных реакций с образованием сложных соединений между EuF_2 и CeF_4 , в частности, $\text{Eu}[\text{CeF}_6]$. При высоких температурах реакции способствует высокая летучесть тетрафторида церия. Соединения указанного выше типа описаны в работах [11, 12]. Образование твердых растворов на основе CeF_3 также должно способствовать протеканию процесса. Следует отметить, что на основе данной системы было получено оптическое покрытие, обладающее уникальными оптическими и механическими свойствами [13].

Цель настоящей работы — установление механизма взаимодействия примеси MgO с $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ эквимольного состава. Предварительная термодинамическая оценка ($\Delta G_{298}^0 = -28.7 \text{ кДж/моль}$) указывает на один из возможных путей реакции:



Исходные вещества (EuF_3 и CeF_3) синтезированы фторированием соответствующих оксидов элементов: трифторид европия (EuF_3) — фторированием с помощью концентрированной H_2F_2 , а трифторид церия — по сухой фторидной технологии:



Синтезированные в растворе фториды европия обезвоживали путем высокотемпературной обработки в вакууме. Трифторид церия переплавляли в графитовых тиглях в печи с индукционным

нагревом. Для изучения взаимодействия все исходные материалы тщательно растирали и пресовали в таблетки диаметром приблизительно 20 мм и высотой 10–15 мм. Таблетки в алундовом тигле помещали в кварцевый реактор; вакуумировали и заполняли инертным газом (He). Спекание проводилось в вертикальной печи с силиконовыми (SiC) нагревателями в течение 5 ч в инертной атмосфере (He) при температурах 700, 850, 1000 °C, причем после каждого обжига образцы тщательно перетирались. Часть образца, прошедшего термообработку при 1000 °C, выдерживали при 450 °C на воздухе в течение 5 мин.

Фазовый состав продуктов идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском аппарате ДРОН-ЗУМ. Дифракционные спектры получали в непрерывном режиме съемки с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Съемку кривых ДТА и ТГА (автоматизированная установка Derivatograph-1000 производства фирмы MOM, Венгрия) проводили в режиме нагрева со скоростью 10 °C/мин. Масса образцов составляла 500 мг, образцы помещали в алундовые тигли.

ИК-спектры пропускания снимали по стандартной методике на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR-8400S, используя запрессованные в матрицу KBr высокой чистоты образцы исследуемых материалов.

Запись спектров диффузного отражения (ДО) в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка [9], проводили на спектрофотометре Lambda 9 Perkin-Elmer со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала не менее 3 мм, относительно MgO как образца сравнения. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

По данным РФА, образец системы MgO—CeF₃—EuF₃, прошедший термообработку при 700 °C, содержал смесь фаз, из которых можно четко выделить фазы оксофторидов европия и церия, а также оксида магния и примесь фторида магния. Последующая термообработка при 850 °C привела к увеличению содержания фазы фторида магния. Для дифрактограмм обоих образцов системы характерно наличие линий неидентифицированных фаз, причем структура обнаруженных соединений сильно разупорядочена. Вы-

сокотемпературная обработка при 1000 °C приводит к формированию четкой кристаллической структуры оксофторидов европия различного состава и MgF₂. Фаз MgO и соединений церия в образце обнаружено не было. Таким образом, однозначно определен факт фторирования MgO, однако установить механизм процесса методом РФА не представляется возможным.

Экзоэффект на кривой ДТА образца механической смеси MgO—CeF₃—EuF₃ (рис. 1, а, кривая 2) наблюдается при 400 °C и, очевидно, соответствует взаимодействию оксида магния с трифторидом европия [5]. Экзоэффект на кривой ДТА

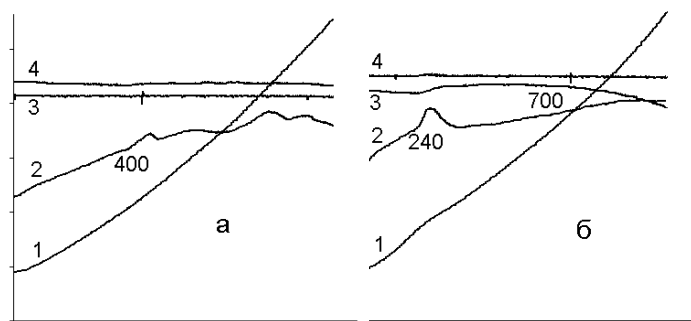


Рис. 1. ДТА и ТГА образцов системы MgO—CeF₃—EuF₃: а — механическая смесь, б — после термообработки при 1000 °C (He); 1 — кривая температуры; 2 — дифференциальная кривая температуры; 3 — кривая изменения массы; 4 — дифференциальная кривая изменения массы.

(~240 °C) образца системы, прошедшего высокотемпературную обработку при 1000 °C, а также увеличение массы на кривой ТГА (рис. 1, б, кривые 2, 3), очевидно, обусловлены окислением соединений Eu (II) до Eu (III) [14]. Потеря же массы при температуре около 600 °C, скорее всего, обусловлена восстановительными гидролизом и частичным испарением CeF₄, так как фториды и оксофториды соединений типа LnF₃ либо LnOF имеют значительно более высокую температуру пирогидролиза [11, 15]. Косвенным подтверждением образования CeF₄ как одного из возможных продуктов взаимодействия в исследуемой системе является образование белого налета в холодной зоне реактора в процессе обработки при 1000 °C. Образовавшийся налет обладал свойствами сильного окислителя, который переводил раствор KI в I₂.

Наличие фторидов CeF₃ и EuF₃ в исходной механической смеси подтверждено спектроскопией диффузного отражения: присутствие CeF₃ — широ-

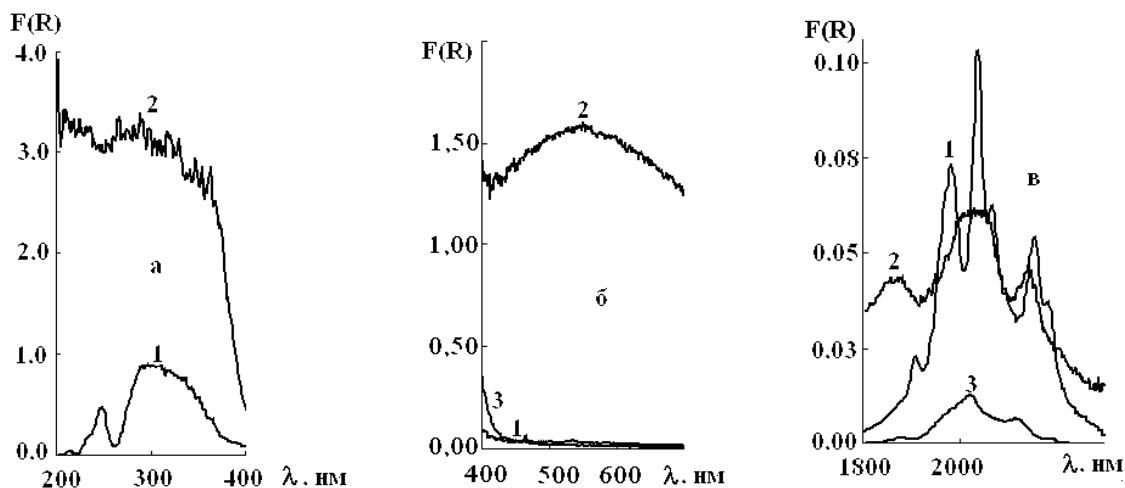


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ (а), видимой (б) и ближней ИК (в) областях спектра образцов системы $\text{MgO—CeF}_3\text{—EuF}_3$: 1 — механическая смесь; 2 — после термообработки при 1000 °С (He); 3 — после термообработки при 1000 °С (He) и 450 °С (воздух).

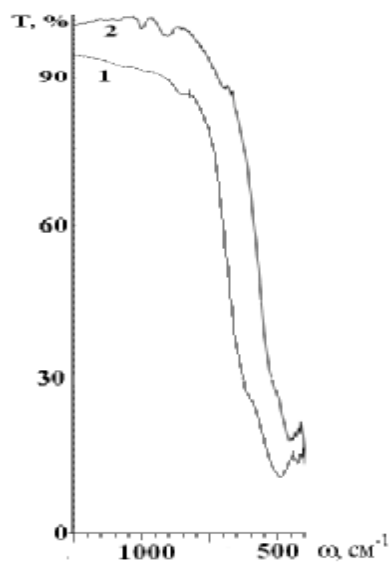


Рис. 3. ИК-спектры образцов системы $\text{MgO—CeF}_3\text{—EuF}_3$: 1 — механическая смесь; 2 — после термообработки при 1000 °С (He).

кой раздвоенной полосой поглощения в УФ-области спектра с максимумами при 250 и 300 нм, обусловленной $4f\text{—}5d$ -электронными переходами, а EuF_3 — характерными полосами поглощения в ближней ИК-области (рис. 2, кривые 1). Последующая высокотемпературная обработка при 1000 °С приводит к существенному изменению спектров, а именно к резкому увеличению поглощения в УФ и видимой областях (рис. 2, а, б, кривые 2),

связанному с образованием Eu (II) , Ce (IV) , а также оксофторидов Eu (III) , и, возможно, Ce (III) : в ИК-области наблюдается сильное искажение спектра EuF_3 , связанное с образованием оксофторидов европия (рис. 2, в, кривая 2). Резкое уменьшение интенсивности спектров ДО в видимом диапазоне образца, прошедшего дополнительную выдержку на воздухе при 450 °С (рис. 2, кривая 3), может указывать на окисление Eu (II) до Eu (III) .

В связи с тем, что MgO не имеет полос поглощения в диапазоне 200—8000 нм, в случае смеси фторидов и оксофторидов магния и лантанидов ИК-спектроскопия используется в качестве метода, позволяющего оценить содержание MgO . Как видно из рис. 3, после термообработки образца системы $\text{MgO—CeF}_3\text{—EuF}_3$ при 1000 °С наблюдается существенный батохромный сдвиг полосы поглощения, что может свидетельствовать об уменьшении содержания MgO в образце.

Таким образом, с помощью комплекса расчетных и экспериментальных методов показана принципиальная возможность применения системы $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ для фторирования кислородсодержащей примеси MgO в материале для интерференционной оптики — MgF_2 .

РЕЗЮМЕ. За допомогою групи експериментальних методів показана можливість застосування системи $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ для дофторування оксигенвмісної домішки MgO у матеріалі для інтерференційної оптики — MgF_2 з низьким показником заломлення. Аналіз даних

спектроскопії дифузного відбиття та кривих ДТА і ТГА продуктів взаємодії при 1000 °С показує наявність сполук Eu (II) і, ймовірно, Ce (IV). На користь процесу взаємодії між компонентами системи та фторування MgO свідчать дані РФА, а також батохромний зсув смуги поглинання в середньому й далекому ІЧ-діапазонах спектра.

SUMMARY. By means of group of experimental methods the possibility of application of system $\text{CeF}_3\text{—EuF}_3$ for fluorination of oxygen-containing impurity MgO in a material for interference optics — MgF_2 with a low refractive index is shown. The analysis of data of diffuse reflectance spectroscopy and DTA/TGA curves of products of interaction at 1000°C reveals presence of Eu (II) and Ce (IV) compounds. In favour of process of interaction between components of system and fluorination of MgO XRDA data, as well as bathochromic shift of a band of absorption in the middle and far IR ranges of a spectrum testify.

1. *Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колтаков А.А. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.*
2. *Handbook of Infrared Optical Materials / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991.*

3. *Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.*
4. *Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.*
5. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 6. -С. 999—1004.*
6. *Dumas L., Chatillon C., Quesnel E. // J. Crystal Growth. -2001. -222. -P. 215—234.*
7. *Зінченко В.Ф., Єрємін О.Г., Тімухін Є.В. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2005. -6, № 3. -С. 442—447.*
8. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П. // Там же. -2007. -8, № 2. -С. 327—330.*
9. *Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Єрємін О.Г. та ін. // Там же. -2004. -5, № 3. -С. 525—532.*
10. *Zinchenko V., Zakharenko M., Belyavina N. et al. // Mold. J. Phys. Sciences. -2006. -5, № 4. -P. 3—8.*
11. *Бацанова Л.Р. // Успехи химии. -1971. -40, № 6. -С. 945—979.*
12. *Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов / Под ред. И.В. Тананаева. -М.: Атомиздат, 1972.*
13. *Пат. 60760А, Україна, МПК7 C03 C 17/22. -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.*
14. *Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Єфреюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.*
15. *Yonezawa S., Jae-Ho K., Takashima M. // Solid State Sciences. -2002. -4. -P. 1481—1485.*

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 27.08.2009

УДК 541.49:546.04

Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДА—*n*-ОКТАНОЛ ДЛЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)

Установлены коэффициенты распределения для комплексных соединений никеля (II), меди (II) и цинка (II) с лигандами различной природы в системе вода—*n*-октанол. Показана зависимость величины липофильности от строения комплекса — природы центрального атома, строения лигандов и их количества.

Одной из характеристик, описывающих свойства веществ, является коэффициент распределения вода—органический растворитель. Подобная количественная характеристика используется в достаточно большом количестве областей. Коэффициент распределения при определенной темпера-

туре является величиной, индивидуальной для каждого вещества. В связи с этим целесообразно проводить предварительную идентификацию веществ по значению коэффициента распределения. С другой стороны, данные по коэффициентам распределения можно использовать для извлечения двух (или бо-

© Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко, 2010

лее) веществ из водного раствора путем подбора соответствующего органического растворителя.

Использование данных по коэффициентам распределения дает возможность оценки влияния различного рода загрязняющих и отравляющих веществ на биологические объекты, в том числе и на человека. При создании и изучении влияния на организм ряда лекарственных препаратов коэффициент распределения является одним из первых факторов оценки способности вещества оказывать фармакологическое действие. Для оценки биологической активности как лекарственных, так и отравляющих веществ используется показатель липофильности. Этот показатель широко применяется для оценки потенциальной возможности вещества взаимодействовать с липидным матриксом биологических мембран. Существует определенная взаимосвязь между липофильностью вещества и его биологической активностью, поскольку липофильность в значительной мере определяет его возможность транспортировать в клетку биологические молекулы и далее взаимодействовать с ними.

Чаще всего для оценки показателя липофильности в качестве органической фазы используют *n*-октанол [1], который в данном случае соответствует характеристикам липидного матрикса мембран.

В литературе существует большое количество работ, связанных с определением коэффициентов распределения вода—*n*-октанол для веществ различной природы. Также имеется ряд программных продуктов, основанных на аддитивности субструктурных фрагментов молекулы, согласно которым можно произвести приближенный расчет величины коэффициента распределения. Однако подобные программы обладают рядом недостатков, а в литературных источниках практически отсутствуют данные по коэффициентам распределения для большинства комплексных частиц.

В данной работе мы попытались частично ликвидировать такой пробел: на основе экспериментальных данных определены коэффициенты распределения для комплексных соединений некоторых *d*-элементов с азотсодержащими и ацидोलигандами.

Все исследуемые комплексы получали путем смешивания непосредственно в водных растворах солей соответствующих металлов и соответствующих солей лигандов. В качестве солей использовались реактивы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot$

$7\text{H}_2\text{O}$, HCOONa , CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — марка реактивов ч.д.а. (АЛСИ, Киев); 20 %-й раствор $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ марки ч.д.а. (ТОВ Хіммед.уа, Киев). Дипиридилные комплексы $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4$ и $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4$ (где bpy — молекула α, α' -дипиридила) были синтезированы и предоставлены для исследования профессором М. Cieslak-Golonka. (Institute of inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, University of Technology, Poland). Контроль за образованием комплексных частиц осуществляли спектрофотометрическими методами [2—5].

Вода, используемая в экспериментах, подвергалась двойной дистилляции. Для создания постоянной ионной силы применяли фосфатный буфер [6] (KH_2PO_4 с добавлением кислоты или щелочи). В качестве органической фазы использовали *n*-октанол марки ч.д.а. (Merks).

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ЛОМО СФ-46, для оценки pH применяли pH-метр-милливольтметр pH-150МА с комбинированным стеклянным электродом (ЭСК-10601/4). Все эксперименты проводили при температуре 18—20 °С.

Для определения коэффициента распределения использовался классический “shake-flask” метод [7]. Отбор проб проводили через 30, 60, 120 мин, контрольный — через сутки. При проведении экспериментов концентрации исследуемых комплексов варьировались от 10^{-5} до 10^{-1} М. Соотношения вода—*n*-октанол изменяли в пределах от 1:1 до 1:10 в зависимости от исследуемого вещества.

Коэффициент распределения оценивали по формуле:

$$b_i = \frac{v_{\text{oktanol}}}{v_{\text{water}}} = \frac{V_{\text{oktanol}} \cdot (C_0^{\text{water}} - C_i^{\text{water}})}{V_{\text{water}} \cdot C_i^{\text{water}}},$$

где v , V — количество исследуемого вещества и объем в соответствующей фазе; C_0^{water} , C_i^{water} — концентрация вещества в воде в нулевой и текущий момент времени.

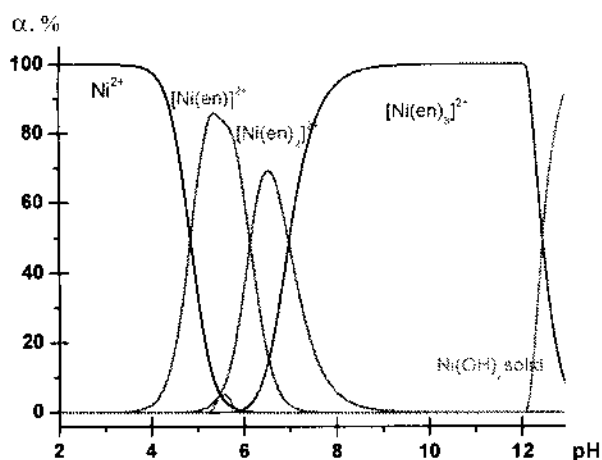
Для оценки влияния pH среды на форму существования комплексных ионов в растворе были рассчитаны и построены диаграммы распределения (с помощью программ CHEAQSPRO и HySS [8]). При расчетах использовали константы, взятые из базы данных программы CHEAQSPRO [9].

Как известно из литературы, ионы металлов не обладают липофильностью как в виде аквакомплексов, так и в виде гидроксокомплексов. В то же время исследуемые лиганды достаточно хоро-

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов распределения исследуемых лигандов в системе вода—*n*-октанол

Соединение	Формула	$\lg b_i$
Гидразин	N_2H_4	-1.45
Этилендиамин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-0.98
Бипиридил	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	1.73
Муравьиная кислота	HCOOH	-0.54
Уксусная кислота	CH_3COOH	-0.17
Пропионовая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0.33

Рис. 1. Диаграммы распределения доля *i*-й частицы — pH для соотношения Ni (II) : en = 0.01 M : 0.1 M.

шо растворяются в октанол, а такой лиганд как α, α' -дипиридил практически не растворяется в водной фазе. Литературные данные [10, 11] по величине липофильности лигандов приведены в табл. 1.

Комплексы исследуемых двухвалентных металлов с гидразином и этилендиамином получали непосредственно в водных растворах путем смешивания соответствующих компонентов. Изменяя молярные соотношения реагирующих компонентов и pH раствора, получали необходимые для измерения комплексные ионы. Графически это представлено в виде диаграмм распределения. Так, на рис. 1 приведена типичная диаграмма распределения для системы Ni (II)—en—OH.

При анализе равновесия в водных растворах металл—лиганд необходимо обратить внимание на различное значение координационных чисел никеля (II), цинка (II) и меди (II) при образовании комплексных частиц с гидразином и этилендиа-

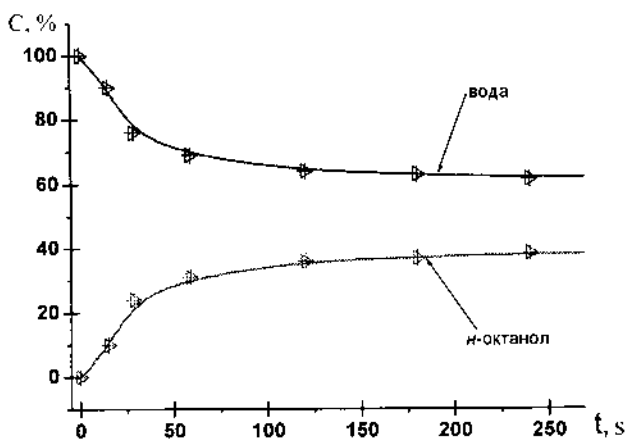
мином [2]. Так, для комплексов Zn^{2+} и Cu^{2+} с гидразином центральному атому отвечает координационное число 4, тогда как ионы Ni^{2+} в таких комплексах проявляют координационное число, равное 6. Для комплексов с этилендиамином наблюдается несколько иная картина. Ион Cu^{2+} проявляет координационное число 4, а ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} — 6. Эти различия, как и следовало ожидать, отражаются на величине коэффициента распределения для координационно-насыщенной формы комплексного иона. Описывая особенности исследуемых систем, необходимо также указать на малую устойчивость координационно-ненасыщенных комплексов исследуемых металлов с гидразином, тогда как координационно-насыщенные комплексы являются достаточно устойчивыми. Именно для таких комплексов были определены коэффициенты распределения.

На рис. 2 представлены изменения концентрации комплексного иона $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ во времени для водной и органической фаз.

Полученные значения коэффициентов распределения приводим в виде десятичного логарифма $\lg b_i$ (погрешность составляет около 1%): для $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ — -0.203; для $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$ — -0.26; для $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$ — -0.31.

Для комплексов исследуемых двухвалентных металлов с этилендиамином в водных растворах достаточно четко можно выделить области преобладания необходимых комплексных частиц и измерить коэффициенты распределения (табл. 2).

При изучении коэффициента распределения для дипиридильных комплексов использовали ранее синтезированные комплексные соединения. На

Рис. 2. Изменение концентраций частицы $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ в водной и органической фазах.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($\lg b_i$) для этилендиаминовых комплексов

Комплекс	Ni	Cu	Zn
$[\text{Me(en)}]^{2+}$	-0.191	-0.182	-0.231
$[\text{Me(en)}_2]^{2+}$	0.156	0.168	0.118
$[\text{Me(en)}_3]^{2+}$	0.495	—	0.457

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($\lg b_i$) для дипиридилсодержащих комплексов

pH	Система	
	медьсодержащая	цинксодержащая
2	-0.77 ± 0.015	-0.7 ± 0.01
6	1.35 ± 0.025	1.95 ± 0.03

рис. 3 приведена диаграмма распределения для систем Cu (II)—bpy—ОН.

При анализе этих систем мы столкнулись с рядом особенностей. Как следует из данных, приведенных на диаграммах, при pH 2 комплексные ионы цинка (II) и меди (II) существуют в виде однолигандной частицы, 60 и 80 % соответственно. При pH 6 в системе, содержащей Cu (II), приблизительное соотношение форм частиц составляет: $[\text{Cu(bpy)}]^{2+}$ —20, $[\text{Cu(bpy)}_2]^{2+}$ —30, $[\text{Cu(bpy)}_3]^{2+}$ —50 %. Для системы, содержащей Zn (II), при pH 6 эти соотношения равны $[\text{Zn(bpy)}]^{2+}$ —15, $[\text{Zn(bpy)}_2]^{2+}$ —7, $[\text{Zn(bpy)}_3]^{2+}$ —78 %. Таким образом, в кислой области значение коэффициента распределения относится лишь к одной комплексной частице, тогда как в нейтральной значения измерены для смеси ионов.

Полученные коэффициенты распределения для заданных значений pH приведены в табл. 3.

Для комплексов с карбоновыми кислотами исследования проводились в системах с однолигандным комплексом. Это обусловлено малой устойчивостью комплексов с большим количеством лигандов. На рис. 4 приведена типичная диаграмма распределения для системы металл—карбоновая кислота в зависимости от pH раствора.

Были установлены области существования всех исследуемых комплексов и измерены коэффициенты распределения в соответствующих областях

pH растворов. Эти данные приведены в табл. 4.

Дальнейший сравнительный анализ полученных значений коэффициентов распределения показал, что определяющим фактором липофильности комплексных ионов является характер и количество скоординированных лигандов. Так, для гидразиновых комплексов наибольшей липофильностью обладает комплекс никеля (II) с шестью лигандами, а в случае этилендиаминовых комплексов наиболее липофильны комплексы никеля (II) и цинка (II). При сравнении значений коэффициента распределения для карбоксилатных комплексов четко прослеживается увеличение значения b_i с ростом длины цепи лиганда, тогда как природа центрального атома не оказывает существенного влияния на его величину. Следует также отметить, что значения коэффициентов распреде-

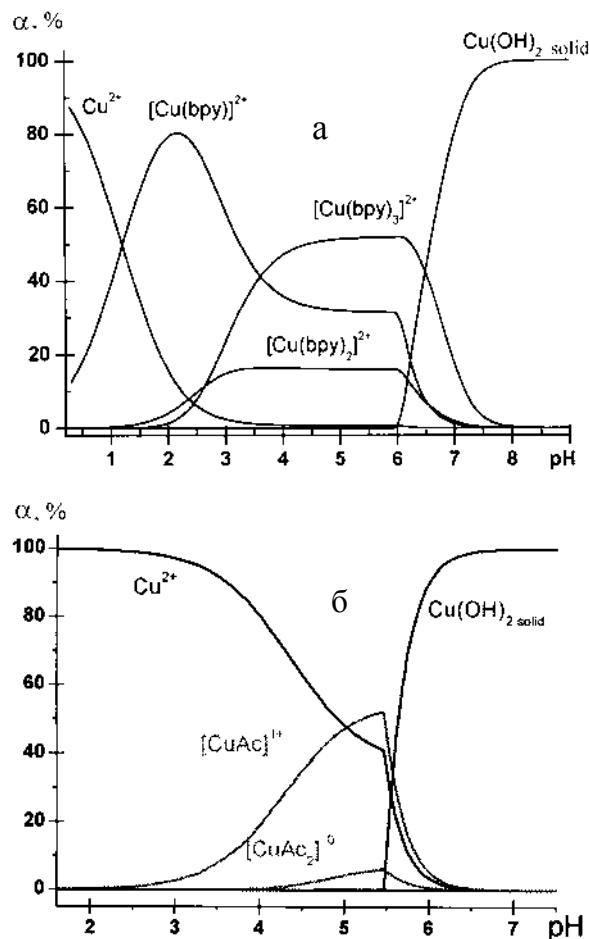


Рис. 4. Диаграммы распределения доля *i*-й частицы —pH для соотношений Cu (II) : bpy = 0.01 M : 0.03 M (a) и 0.0Me²⁺ : Ac = 0.001 M : 0.01 M (б).

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения вода—*n*-октанол ($\lg b_i$) для карбоксилатных комплексов

Частица	$[M(\text{COO})]^+$	$[M(\text{CH}_3\text{COO})]^+$	$[M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]^+$
Ni^{2+}	-0.790	-0.370	0.0704
Cu^{2+}	-0.783	-0.420	0.0792
Zn^{2+}	-0.829	-0.466	0.0334

ления для цинковых комплексов на 8-10% меньше, чем для аналогичных комплексов меди(II) и никеля(II). По нашему мнению, это связано с уменьшением радиуса иона цинка(II) по сравнению с ионами меди(II) и никеля(II).

В результате экспериментов определены значения коэффициента распределения для комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II) с дипиридилом, этилендамино, гидразином и простейшими карбоновыми кислотами (метановой, этановой и пропановой). Доказано, что природа центрального атома в изученном ряду металлов не оказывает значительного влияния на липофильность комплексной частицы. В то же время количество лигандов является определяющим фактором в значении липофильности. Полученные результаты позволяют более детально определять механизм взаимодействия данных комплексных частиц с клеточными мембранами, тем самым прогнозируя их биологическую активность.

РЕЗЮМЕ. Визначено коефіцієнти розподілу для комплексних сполук нікелю (II), купруму (II) та цинку

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

(II) з лігандами різної природи у системі вода—*n*-октанол. Показано залежність величини ліпофільності від будови комплексу — природи центрального атома, будови лігандів та їх кількості.

SUMMARY. The partition coefficients for the complexes of nickel (II), cuprum (II) and zinc (II) with ligands of different nature have been determined. The dependence of the lipophilicity magnitude on complex structure (the nature of central atom, the structure and quantity of ligands) were shown.

1. Smith R.N., Hansch C., Ames M.A. // J. Pharm. Sci., 1975. -**64**. -P. 599—612.
2. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Мильникова С.И., Астахова К.В. // Журн. физ. химии. -1970. -№ 10. -С. 2500—2504.
4. Carlson J.P., McReynolds F.H., Verhoek F.H. // J. Amer. Soc. -1945. -**67**. -P. 1334—1339.
5. Ahmad N., Rahman S.M.F. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. -1964. -**330**, № 3—4. -P. 210—214.
6. Рабинович В.А., Халвин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1991.
7. OECD: Guideline for testing of chemicals. "Partition Coefficient" (shake-flask method). OECD, adopted May 1981.
8. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**184**. -P. 311—318.
9. Wilko Verweij (1999–2007) The Netherlands, cheaqs@tiscali.nl, <http://home.tiscali.nl/cheaqs>.
10. Leo A.L., Hansch C., Elkin D. // Chem. Rev. (Washington D.C.). -1971. -**71**, № 6. -P. 525—616.
11. Dataset of LogP values C – logP (BioByte Corp., Claremont, CA, USA).

Поступила 25.09.2009

УДК 544.435

Д.П. Бабюк, В.В. Нечипорук

КВАНТОВЫЕ ТРАЕКТОРИИ В ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ВОДОРОДА $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$

В рамках гидродинамического подхода к квантовой механике рассмотрено поведение системы при коллинеарном столкновении молекулы и атома водорода. Изучена динамика квантовых траекторий. Для нахождения траекторий предварительно решалось нестационарное уравнение Шредингера методом конечных разностей. Показано, что вследствие сильной интерференции волновой функции прямое применение метода квантовых траекторий для этой системы невозможно.

© Д.П. Бабюк, В.В. Нечипорук, 2010

Понимание поведения реагирующей системы на молекулярном уровне является ключом в интерпретации ее макроскопической кинетики. Фундаментом последней выступает химическая динамика, в которой изучается молекулярный механизм элементарных физико-химических процессов. Особая роль принадлежит изучению межмолекулярных столкновений, поскольку именно они служат микроскопическим механизмом большинства кинетических процессов в газах и жидкостях. Вследствие малых размеров реагирующих частиц возможно проявление квантовых эффектов, таких как туннелирование, нулевая колебательная энергия, неадиабатические переходы. Поэтому наиболее строгое описание химической динамики должно проводиться в рамках квантовой механики. К сожалению, этот подход реализуем только для систем с относительно небольшим числом степеней свободы, поскольку их увеличение ведет к экспоненциальному росту требуемой операционной памяти компьютера, а, следовательно, и времени вычислений.

Относительно недавно было предложено иное решение проблемы. Это метод квантовых траекторий, базирующийся на гидродинамическом или Бомовском подходе к квантовой механике [1, 2]. Цель этой работы — изучить динамику квантовых траекторий на примере наипростейшей реагирующей системы в реакции обмена водорода $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$.

Формулировка проблемы и пути ее решения. Пусть происходит взаимодействие между молекулой водорода и атомом водорода, причем все три ядра всегда находятся на одной линии. Такое коллинеарное столкновение оставляет независимыми только две координаты — расстояние r_2 между атомами А и В в молекуле и расстояние r_1 между атомом С и ближним к нему атому В молекулы. Изучение динамики такой системы существенно упрощается в приближении Борна–Оппенгеймера, когда разделяется движение электронов и ядер. Тогда для определенной конфигурации ядер квантово-механически рассчитываются электронные уровни E как функции межъядерных координат R . Прибавив к ним потенциальную энергию отталкивания ядер, получаем потенциальные поверхности $U(R)$, в области которых будет происходить движение ядер.

Несмотря на наличие в литературе множества примеров различных потенциальных поверх-

ностей для основного электронного состояния системы H_3 , рассчитанных методами *ab initio*, в данной работе точность потенциала не играет особой роли, поскольку исследуется динамика ядер. Поэтому используется самая простая полуэмпирическая LEPS-поверхность [3]. При значениях параметров LEPS-потенциала $D=0.1724$, $\beta=1.0298$, $r_e=1.402$ высота потенциального барьера составляет $E_{\text{act}} 8.33 \cdot 10^{-3}$ при расстояниях $r_1=r_2=1.73$. Здесь и далее все величины даются в атомных единицах ($\hbar=1$, $m_e=1$, $e=1$).

Применение в качестве координат межъядерных расстояний r_1 и r_2 при коллинеарном столкновении рождает в операторе полной энергии смешанную производную второго порядка по r_1 и r_2 :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{(m_A + m_B)}{2m_A m_B} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{(m_B + m_C)}{2m_B m_C} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{m_B} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} + V(r_1, r_2). \quad (1)$$

Для ее исключения координаты r_1 и r_2 делают косоугольными:

$$r_1 = x - \frac{y}{\tan \alpha}, \quad r_2 = \frac{y}{\sin \alpha}. \quad (2)$$

Теперь x и y — прямоугольные координаты, а α — угол между косоугольными координатами r_1 и r_2 . Если его выбрать в виде

$$\alpha = \arccos \sqrt{\frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}}, \quad (3)$$

то Гамильтониан (1) упрощается и приобретает вид:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y), \quad (4)$$

$$\text{где } \mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}.$$

Для нашей системы в предположении равенства масс всех трех атомов получаем: $\alpha = \pi/3$ и $\mu = 2m_H/3 = 1224$.

Квантово-механическое изучение химической динамики такой системы подразумевает предписание начальному состоянию системы определенной волновой функции и исследование ее поведения во времени путем интегрирования неста-

ционарного уравнения Шредингера:

$$i \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, y, t) \quad (5)$$

с Гамильтонианом (4). Пусть в начальный момент времени молекула H_2 будет в основном колебательном состоянии ($v = 0$), а атом H , находясь на расстоянии x_0 от ближайшего атома молекулы, движется ей навстречу с относительной скоростью v_0 . Тогда соответствующая начальная волновая функция будет произведением волнового пакета с групповой скоростью $v_0 = k/\mu$ (k — волновое число) вдоль этой поступательной координаты x и волновой функции основного состояния системы с потенциалом Морзе вдоль колебательной координаты y , то есть

$$\psi(x, y, 0) = \left\{ \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}} \exp\left[ikx - \gamma(x - x_0)^2\right] \cdot \left\{ N(2J + 1)^J \exp\left[-\left(J + \frac{1}{2}\right)\exp(-\beta y) + \beta J y\right] \right\} \right\}, \quad (6)$$

где

$$N = \sqrt{\frac{2\beta J}{\Gamma(2J+1)}}, \quad J = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\beta} - \frac{1}{2},$$

здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция; γ — параметр, характеризующий ширину волнового пакета; значения параметров β и D определены выше при описании LEPS-потенциала.

Поступательная энергия такого начального распределения $E_{tr} = k^2/2\mu$ зависит только от волнового числа k , а колебательная энергия $E_{vib} = \beta \left(\sqrt{\frac{D}{2\mu}} - \frac{\beta}{8\mu} \right) = 0.0085$.

Одним из способов решения уравнений (4)–(6) может быть метод конечных разностей. Для этого двумерное пространство покрывают сеткой, в узлах которой пространственные производные аппроксимируют конечными разностями. Интегрирование по времени обычно проводится методами Рунге–Кутты или конечноразностными схемами. При соблюдении достаточной резолуции сетки и условий численной устойчивости этот подход дает максимально точное решение. Однако его недостаток заключается в необходимости использования большой плотности сетки вследствие высокой степени немонотонности волновой функции. Кроме того, сеткой покрывается все пространство, где ожидается появление волновой функции, то есть даже в начальный момент времени,

когда функция локализована только в области реагентов, вычисления ведутся и в области продуктов, где волновая функция стремится к нулю. Эти два недостатка делают неприменимым вышеописанную схему для задач более высокой размерности, поскольку общее число узлов сетки увеличивается экспоненциально с ростом числа степеней свободы.

В этом отношении более перспективен метод квантовых траекторий, базирующийся на гидродинамическом описании квантовой механики [1, 2]. Во-первых, в нем осциллирующие волновые функции заменяются гладкими функциями — амплитудой и фазой. Во-вторых, траектории всегда находятся только в тех областях, где плотность вероятности отлична от нуля, а следовательно, нет необходимости интегрировать лишние уравнения в областях пространства, в которых волновая функция не несет полезной информации. К сожалению, метод квантовых траекторий неприменим в области интерференции волновой функции, поскольку в узлах гидродинамические уравнения содержат сингулярные члены. Несмотря на интенсивные поиски и некоторые успехи [4, 5], проблема узлов пока остается основным препятствием широкого применения метода квантовых траекторий в химической динамике сложных систем. Гидродинамический подход также полезен в анализе направления потоков вероятности. Суть его заключается в том, что вначале численно решается нестационарное уравнение Шредингера и на основании полученной волновой функции при использовании гидродинамического подхода делают заключение о потоках вероятности. Затем интегрированием скоростей по времени получают квантовые траектории [6]. Именно этот подход и реализуется в данной работе.

Решение нестационарного уравнения Шредингера. Уравнение Шредингера интегрируем по схеме конечных разностей, описанной выше. Пространственные производные представляем центральными разностями с использованием пяти точек. На-

пример, для $\frac{\partial^2 \psi(x, y, t)}{\partial x^2}$ имеем:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, t)}{\partial x^2} \approx \frac{1}{12h^2} [-\psi(x-2h, y, t) + 16\psi(x-h, y, t) - 30\psi(x, y, t) + 16\psi(x+h, y, t) - \psi(x+2h, y, t)].$$

Интегрирование по времени также проводим

центральными конечными разностями, но только в двух точках:

$$\frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial t} \approx \frac{\psi(x, y, t + \delta) - \psi(x, y, t - \delta)}{2\delta}.$$

Для запуска этой схемы необходимы значения ψ не только в момент $t=0$, но и в момент $t=\delta$. Последнее находится методом Рунге–Кутты. Описанная схема при соблюдении условия численной устойчивости ($\delta = \mu h^2/10$) [7] весьма эффективна и проста в применении.

Поместим центр начального волнового пакета с параметром ширины $\gamma=6.0$ вдалеке от области реакции при $x_0=5.5$. Интересующее пространство покрывается прямоугольной сеткой $N_x \times N_y$, с $N_x=200$, $N_y=110$ и шагом $h=0.07$. Затем начальная функция (6) запускается в направлении реакции. Интегрирование уравнения Шредингера (5) проводится по изложенной выше методике с временным шагом $\delta=0.5$. Численная устойчивость контролируется по значению нормы $\sum_{k,i} |\psi(x_k, y_i)|^2 h^2 = 1$.

Рис. 1 показывает зависимость вероятности прохождения реакции от времени при разных начальных поступательных энергиях системы. Они рассчитываются путем интегрирования по прост-

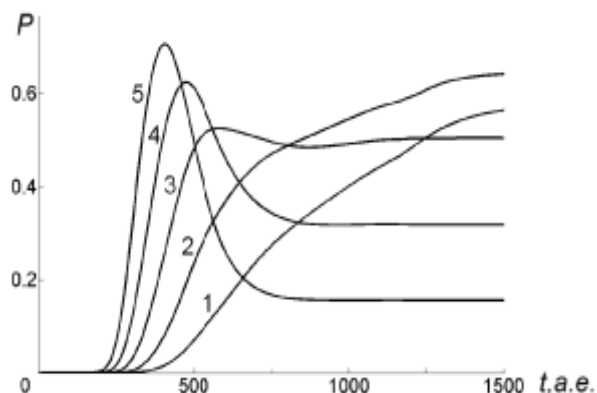


Рис. 1. Вероятность прохождения реакции в зависимости от времени при различных начальных поступательных энергиях E_{tr} : 0.0065 (1), 0.0147 (2), 0.0261 (3), 0.0408 (4), 0.0588 (5).

ранству плотности вероятности в области продуктов, которая условно отделена от области реагентов прямой, проходящей через начало координат и седловидную точку на потенциальной поверхности. Как видно, увеличение скорости столкновения вначале способствует прохождению реакции. Однако при некотором пороговом значении E_{tr} (кривая 3) начинается отток плотности вероятности из области продуктов в область реа-

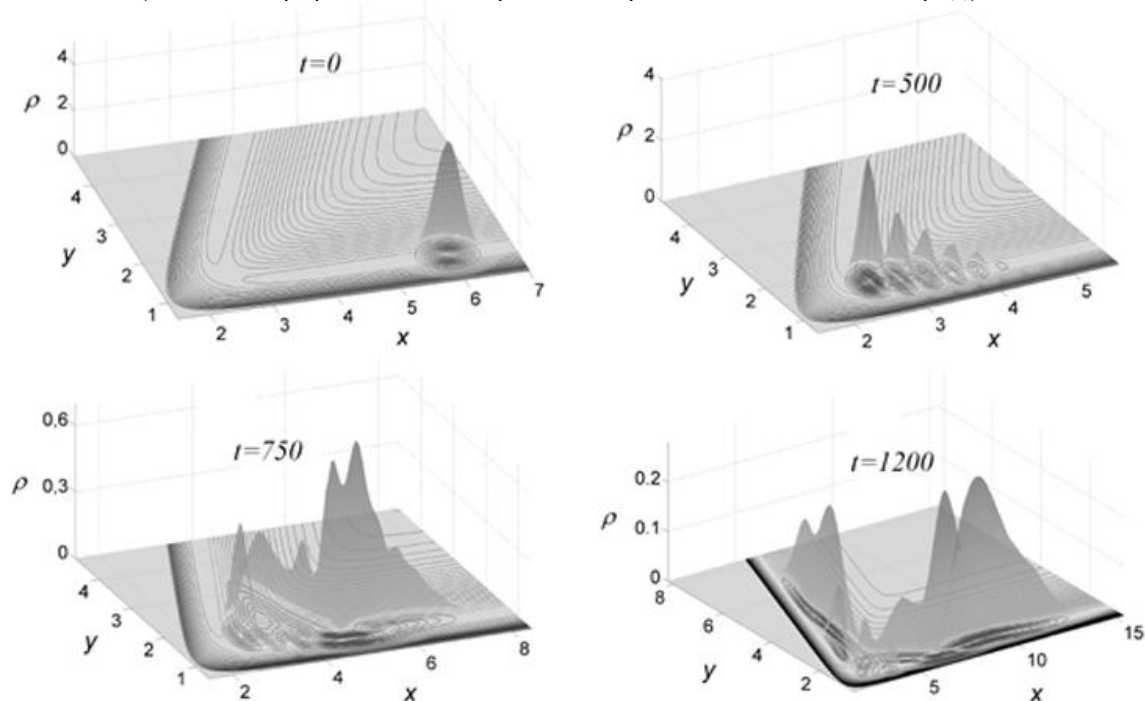


Рис. 2. Плотность вероятности при различном времени ($E_{tr}=0.0408$). Контурами показаны потенциальная энергия и проекция плотности вероятности.

гентов. Если посмотреть на рис. 2, то становится ясно, что вследствие инерционности быстрому волновому пакету тяжелее повернуть в направлении долины продуктов, даже когда большая его часть уже пересекла седловидную точку. В этом случае ключевую роль играет соотношение поступательной и колебательной энергий начального пакета, а явление описывается правилом Эванса–Поляни [8, 9].

На рис. 2 показано несколько плотностей вероятности при различных временах для $E_{tr} = 0.0408$, которому соответствует кривая 4 на рис. 1. Как видим, интерференция приводит к очень сложной структуре не только отраженной части волнового пакета, но и прошедшего через барьер. Обилие узловых областей указывает на невозможность прямого применения метода квантовых траекторий.

Гидродинамические уравнения и квантовые траектории. Согласно Бому [10], в гидродинамическом подходе волновая функция представляется в полярной форме:

$$\psi(\vec{r}, t) = R(\vec{r}, t) \exp[iS(\vec{r}, t)], \quad (7)$$

где R и S — амплитуда и фаза колебаний (функция действия) соответственно. Причем R и S — действительные функции. Затем (7) подставляется в нестационарное уравнение Шредингера (5). После разделения действительной и мнимой частей полученного равенства приходим к системе из двух уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \nabla(\rho \nabla S); \quad (8)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu} (\nabla S)^2 + U - \frac{1}{2\mu R} \nabla^2 R, \quad (9)$$

где $\rho = R^2$.

Если принять, что градиент функции действия есть импульс

$$p = \nabla S, \quad (10)$$

то первое уравнение представляет собой уравнение непрерывности потока вероятности $\vec{J} \approx \rho \vec{v}$. Второе — уравнение Гамильтона–Якоби с дополнительным членом $Q = -\frac{1}{2\mu R} \nabla^2 R$, называемым квантовым потенциалом. Именно этот член становится сингулярным в узлах волновой функции.

Перейдем теперь к квантовым траекториям. По аналогии с классической механикой их уравнения движения можно представить в виде:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}. \quad (11)$$

Подставляя вместо скорости $\vec{v}$ импульс, деленный на массу, и учитывая связь импульса с градиентом фазы (10), получим:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{\mu} \nabla S(\vec{r}, t). \quad (12)$$

Это и есть уравнение движения квантовой траектории. В классической механике необходимо было бы дополнить (12) уравнением для временной производной импульса. Здесь такой необходимости нет, поскольку импульс сразу вычисляется для любой точки пространства и времени из нестационарной волновой функции с помощью соотношений (7) и (10).

Квантовые траектории в начальный момент времени могут выбираться произвольным образом. Однако если их генерировать согласно случайному распределению с функцией, совпадающей с плотностью вероятности, полученной из уравнения (6), то каждая траектория будет нести одинаковый статистический вес, равный $1/N_{tr}$ [11]. Вероятность прохождения реакции в этом случае вычисляется как отношение числа прошедших траекторий к общему их числу N_{tr} . Хотя этот метод вычисления вероятностей медленно сходится, он универсален в плане применения к многомерным задачам.

Интегрирование уравнений для квантовых траекторий (12) проводится численно различными методами. Вначале простым и быстрым конечно-разностным методом. Если траектория испытывает численную неустойчивость, то для ее интегрирования применяется метод Рунге–Кутты с автоматическим выбором шага. Следует отметить, что тут возникает некая трудность. Предварительно полученная методом сеток волновая функция является дискретной в пространстве и времени. Положение же квантовой траектории вовсе не должно совпадать с узлами той сетки, в которых имеются готовые значения волновых функций и полученных из нее градиентов фазы и скоростей. Чтобы преодолеть эту трудность, мы разработали оригинальный алгоритм. Для нужной траектории в момент времени t ищутся сначала соседние nt точек временной сетки. Затем в пространственной сетке выбираются nx и ny соседних точек в направлении x и y соответственно. Эти точки ограничивают пространственную подсетку размером $nx \times ny$, в которой рассматриваемая траектория находится ближе к ее центру. В узлах каждой точки подсетки

ищутся значения скорости v_x и v_y в момент времени τ путем интерполяции кубическим сплайном между nt точками. Имея значения v_x и v_y в нужный момент времени в подсетке $nx \times ny$, проводим такую же интерполяцию в пространстве и получаем значения v_x и v_y в точке траектории в нужный момент времени τ . Тестирование показало, что достаточная точность достигается при размерах подсетки с $nt=10$, $nx=5$, $ny=5$.

Из генерированных, как описано выше, 100 траекторий в область продуктов приходит 34 траектории. Таким образом, вероятность протекания реакции согласно квантовым траекториям $P=0.34$. Точное значение $P=0.3187$ (рис. 1, кривая 4). Согласие неплохое, учитывая то, что общее число траекторий всего $N_{tr}=100$.

Вернемся теперь к динамике отдельных траекторий. В отличие от классических полная энергия квантовых траекторий, которая вычисляется согласно (10) как $E = -\frac{\partial S}{\partial t}$, не является интегралом движения и может изменяться при движении. Это следствие того, что движение каждой квантовой траектории зависит от движения ансамбля остальных траекторий и взаимодействие передается через квантовый потенциал в уравнении (9). Более того, квантовая траектория может попадать и в область с потенциальной энергией, превышающей ее полную энергию [12], отображая явление туннелирования. Рис. 3 показывает отдельно несколько прошедших и отраженных траекторий. Начальная скорость всех траекторий одинакова, но вследствие сложной динамики одним удается проходить сквозь барьер и поворачивать в область продуктов, другие отражаются и возвращаются в долину реагентов, иногда даже пройдя барьер (прямая под углом на рис. 3).

Особо интересна динамика траекторий попадающих в область узлов. Согласно анализу квантово-гидродинамических уравнений [6], траектория не может пересекать узел. Приближаясь к нему, она как бы втягивается в

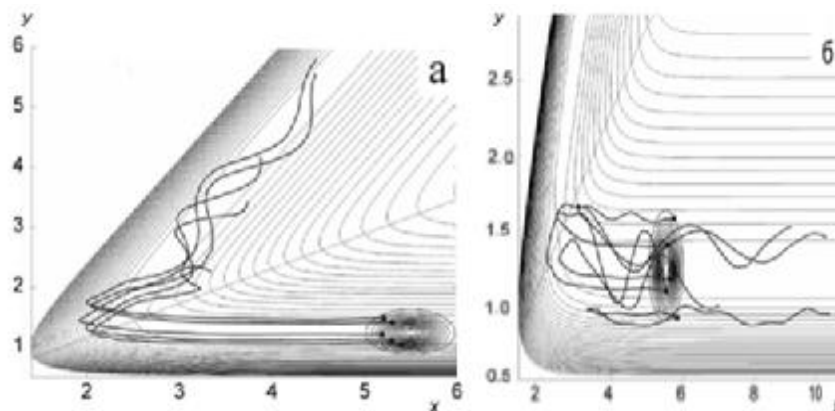


Рис. 3. Пройденные (а) и отраженные (б) квантовые траектории.

“водоворот” и ускоренно начинает вращаться вокруг этого узла [12]. Удобным способом выявления такого поведения может служить векторное поле — схема, на которой стрелками показывается направление вектора потока вероятности в точках сетки [13]. Рис. 4 отчетливо демонстрирует формирование вихрей как раз между пиками плотности вероятности. Со временем эти вихри двигаются, исчезают и вновь образуются. Траектории стараются огибать такие вихри (низкая плотность вероятности означает малое количество траекторий), но некоторым это не удается и они втягиваются в вихревое движение. На рис. 3, а нижняя траектория в конце своей эволюции попадает в такой вихрь. С математической точки

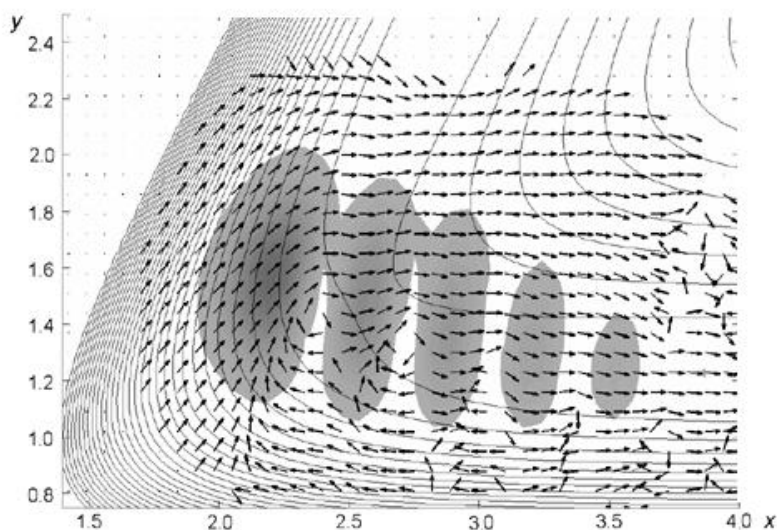


Рис. 4. Направление потока вероятности при $t=500$. Контурные линии нанесены для демонстрации потенциала, затемнения показывают плотность вероятности.

зрения крайне трудно интегрировать уравнения возле вихрей даже при наличии точной волновой функции. А в методе квантовых траекторий, где волновая функция неизвестна, а требуется интегрировать, кроме уравнений (12), еще и (8)—(9), включающие квантовый потенциал, — не представляется возможным.

В данной работе обнаружен еще ряд интересных вопросов, которые планируется детально исследовать в будущем. Прежде всего, это зависимость прохождения отдельных траекторий от их положения в начальном пакете. Интересным будет также поведение квантовых траекторий в случае, если молекула до столкновения находится в возбужденных колебательных состояниях.

Как отмечено, динамика коллинеарного столкновения системы двухатомная молекула—атом, когда все 3 атома одинаковые, слишком сложна для метода квантовых траекторий. Это обусловлено острым углом между косоугольными координатами, что ведет к многократному отражению волнового пакета при его столкновении с барьером. В случае углов, близких к 90° , возможно, не будет возникать множество узлов и удастся применить метод квантовых траекторий непосредственно. Таковыми свойствами обладает, например, реакция $\text{H}'\text{Cl} + \text{H} = \text{H}' + \text{HCl}$, для которой согласно (3) угол между косоугольными координатами составляет 88.4° .

РЕЗЮМЕ. В рамках гідродинамічного підходу до квантової механіки розглянуто поведінку системи при колінеарному зіткненні молекули і атома водню. Вивчено динаміку квантових траєкторій. Для знаходження траєкторій попередньо розв'язувалось нестационарне рів-

няння Шредингера методом кінцевих різниць. Показано, що внаслідок сильної інтерференції хвильової функції безпосереднє застосування методу квантових траєкторій для цієї системи неможливе.

SUMMARY. Collinear collision of the hydrogen atom and diatom is considered within the hydrodynamic approach to quantum mechanics. Dynamics of quantum trajectories is studied. In order to obtain the quantum trajectories, the time-dependent Schroedinger equation was solved by the finite difference method. It is shown that direct employment of the quantum trajectory method is incapable due to severe interference of the wave function.

1. *Lopreore C.L., Wyatt R.E.* // *Phys. Rev. Lett.* -1999. -**82**. -P. 5190—5193.
2. *Wyatt R.E.* Quantum dynamics with trajectories. -New York: Springer, 2005.
3. *Sato S.* // *J. Chem. Phys.* -1955. -**23**. -P. 592—593.
4. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // *Ibid.* -2004. -**121**. -P. 9230—9238.
5. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // *Chem. Phys. Lett.* -2004. -**400**. -P. 145—152.
6. *Holand R.P.* The quantum trajectory of motion. -New York: Cambridge Press, 1993
7. *Kosloff R.* // *J. Phys. Chem.* -1988. -**92**. -P. 2087—2100.
8. *Polanyi J.C., Wong W.H.* // *Ibid.* -1969. -**51**. -P. 1439—1450.
9. *Levine R.D., Bernstein R.B.* Molecular reaction dynamics and chemical reactivity. -Oxford: University Press, 1987.
10. *Bohm D.* // *Phys. Rev.* -1952. -**85**. -P. 166—193.
11. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // *J. Chem. Phys.* -2006. -**125**. -P. 064112.
12. *Babyuk D., Wyatt R.E., Frederick J.H.* // *Ibid.* -2003. -**119**. -P. 6482—6488.
13. *McCullough E.A., Wyatt R.E.* // *Ibid.* -1971. -**54**. -P. 3578—3591.

Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича

Поступила 09.01.2009

УДК 541.128+542.943.73

Л.П. Олексенко, Г.О. Арінархова, В.К. Яцимирський, Л.В. Луценко

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ ЦЕОЛІТНИХ СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю Mn-цеолітних систем з вмістом металу 15 % мас. Виявлено, що активність Mn-каталізаторів зменшується в ряду: $\text{Mn—NaX} > \text{Mn—Na,K—ERI} > \text{Mn—NaA}$. Встановлено, що найвища активність Mn—NaX в реакції окиснення СО може бути обумовлена

© Л.П. Олексенко, Г.О. Арінархова, В.К. Яцимирський, Л.В. Луценко, 2010

присутностію в поверхневому шарі каталізатора фази β - MnO_2 та більшим вмістом катіонів мангану в α -формі. Знайдено, що температури повного перетворення CO змінюються симбатно з температурами початку відновлення у ТПВ- H_2 -спектрах.

Створення активних каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю є важливим як для вивчення природи активних центрів каталізаторів окиснення CO, так і для вирішення екологічних проблем. Цікавим є дослідження нанесених цеолітних каталізаторів завдяки значній термічній стійкості цеолітів та наявності високорозвиненої поверхні. До того ж, кристалічна структура цеолітів створює пори однакового діаметру та однорідні канали молекулярного розміру, що дозволяє досягти розподілення та дисперсності активного компонента, а також стабілізації певних валентних станів металу в матриці і в поверхневому шарі цеоліту [1]. Перспективним є дослідження Мп-вмісних нанесених систем, що відомі як високо-ефективні каталізатори в газофазних реакціях окиснення [2—5], в тому числі і окиснення CO [6—8].

Метою даної роботи було дослідити активність у реакції окиснення CO Мп-цеолітних каталізаторів і встановити фактори, що обумовлюють відмінності в активності Мп-вмісних систем на основі цеолітів NaA, NaX, Na,K—ERI.

Нанесені Мп-вмісні каталізатори одержували просочуванням попередньо гранульованих цеолітів (0.5—1 мм) розчином $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Активність зразків в окисненні CO вивчали в проточному реакторі в реакційній газовій суміші (1% CO + 20% O_2 + 79% He) в інтервалі температур 20—380 °C. Мірою активності була температура практично повного перетворення CO (T_{100}). Аналіз складу газової суміші проводили хроматографічно з детектором за теплопровідністю. Гази (O_2 , CO, CO_2) розділяли на колонці, заповненій активованим вугіллям СКТ з нанесеним NiSO_4 . Швидкість газового потоку була 0.1 л/хв. Наважка зразка — 0.25 г.

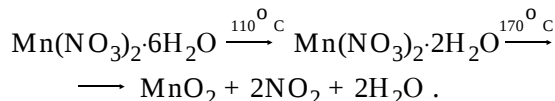
Дериватографічне дослідження металовмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік–Паулік–Ердей. Температуру підвищували з лінійною швидкістю нагріву 2.5°/хв в інтервалі температур 25—700 °C. Дериватограми реєструвалися при ТГ=200; ДТА=100; ДТГ=500. Для кривої втрати маси шкала вибиралася в межах 100—200 мг. Наважка зразків становила 0.5 г.

Термопрограмоване відновлення воднем (ТПВ- H_2) нанесених каталізаторів проводили хроматографічним методом в установці проточного типу при атмосферному тиску з використанням газової суміші складу 10% H_2 + 90% Ar при лі-

нійній швидкості нагріву 10°/хв.

Для встановлення оптимального складу нанесених систем були досліджені каталізатори Мп—NaX із вмістом 5, 10, 15 та 20 % мас. Мп, одержані просочуванням цеолітів розчином $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Встановлено, що найбільшу активність має зразок, який містить 15 % мас. Мп (T_{100} =231, 233 °C, відповідно у I і II циклі каталізу).

Для встановлення температурних режимів формування нанесених 15 % Мп-каталізаторів було проведене дериватографічне дослідження в інтервалі температур 20—700 °C. Встановлено, що в інтервалі температур 140—350 °C спостерігається значний ендотермічний ефект, який відповідає розкладу $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та формуванню активної фази (Mn_xO_y). Згідно з кривими ТГ, для всіх систем найбільша втрата маси спостерігається в інтервалі температур 20—170 °C, що відповідає видаленню кристалічно-зв'язаної води та частковому розкладу прекурсору $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:



В інтервалі температур 170—350 °C практично завершується розклад прекурсору. При подальшому підвищенні температури (350—630 °C) можуть відбуватися часткові фазові перетворення сформованої оксидної фази мангану MnO_2 у поверхневому шарі цеолітних носіїв. Згідно з даними ДТА, процес розкладу прекурсору та формування оксидної фази для досліджених нанесених каталізаторів відбуваються по-різному. Для системи Мп—NaA втрата цеолітно-зв'язаної води і розклад прекурсору проходять одночасно. Для Мп—Na,K—ERI втрата фізично-адсорбованої, кристалічної води та безпосередня втрата маси при розкладі нітрату мангану відбуваються в дві стадії. Для Мп—NaX характерний ступінчатий вигляд кривої ТГ, що обумовлюється не лише процесами розкладу, а і фазовими переходами $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$. Це може приводити до існування на поверхні носія суміші оксидів. Методом рентгенофазового аналізу для всіх досліджених Мп-вмісних каталізаторів, що сформовані до 350 °C, встановлено наявність найбільш стійкої β -модифікації (тетрагональної модифікації) оксиду MnO_2 (2 θ = 28.64, 37.31, 42.76, 56.59°). В поверхневому шарі 15% Мп

—NaX, крім оксиду $\beta\text{-MnO}_2$, зафіксовано також $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ кубічної модифікації ($2\theta = 47.26, 55.28^\circ$).

Враховуючи температуру розкладу нітрату мангану, активність Mn-систем вивчали в двоцикло-вому режимі для зразків, що були попередньо про-гріті до 350°C (швидкість нагріву $2.5^\circ/\text{хв}$). Вста-новлено, що активність 15% Mn-катализаторів змен-

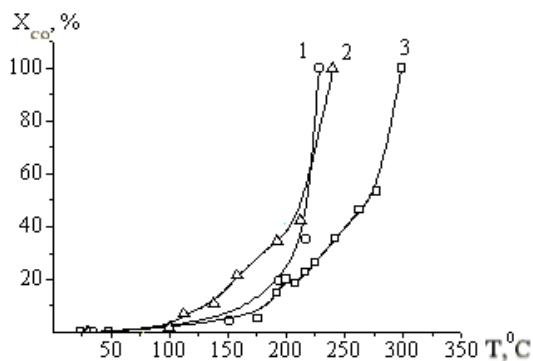


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення CO від температури для 15% Mn-вмісних нанесених цеолітих катализаторів: 1 — Mn—NaX; 2 — Mn—Na,K—ERI; 3 — Mn—NaA.

шується в ряду: Mn—NaX > Mn—Na,K—ERI > Mn—NaA (рис. 1). Температури повного перетворення CO складають, відповідно, $231, 240$ і 299°C в I циклі каталізу та $233, 248$ та 306°C — у II циклі. Співставлення каталітичної активності 15% Mn-вмісних цеолітих систем показало, що різниця в температурах повного перетворення CO у I і II циклі каталізу складає, відповідно, $\Delta T_I = 9\text{--}68$ та $\Delta T_{II} = 15\text{--}73^\circ\text{C}$, що свідчить про значний вплив природи цеолітного носія на активність.

За даними рентгенофазового аналізу, вищу активність катализаторів 15% Mn—NaX і 15% Mn—Na,K—ERI порівняно з 15% Mn—NaA, найімовірніше, можна пояснити наявністю кристалічної структури утворених фаз оксидів мангану в цих системах, на відміну від 15% Mn—NaA, де активна фаза є рентгеноаморфною. Одержані дані узгоджуються з даними ДТА — на кривих ТГ для 15% Mn—NaX і 15% Mn—Na,K—ERI чітко зафіксовано ступінчате формування оксидної фази.

Відомо, що оксиди мангану MnO_x мають типову структуру бертоліду, що містить рухомий кисень у кристалічній ґратці [9]. Каталітичні властивості манганвмісних систем пов'язані з можливістю мангану утворювати оксиди в різних ступенях окиснення. Завдяки легкості зміни ступеня окиснення, катіони мангану можуть виступати як від-

новники ($\text{Mn}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) або як окисники ($\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$). При цьому в обох випадках катіони мангану є активними компонентами в редокс-процесах. Тому високу активність 15% Mn—NaX можна пояснити

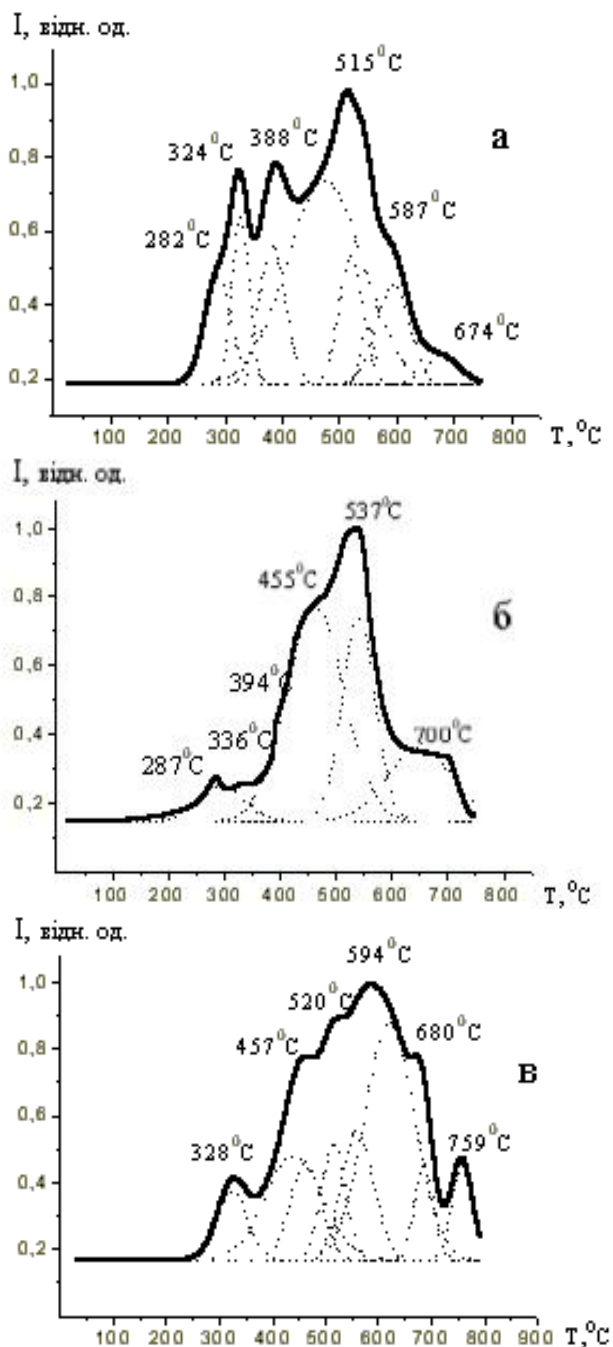


Рис. 2. ТПВ- H_2 -спектри 15% Mn-вмісних цеолітих катализаторів: а — Mn—NaX; б — Mn—Na,K—ERI; в — Mn—NaA.

Т а б л и ц я 1

Температури максимумів поглинання водню в ТПВ-Н₂-спектрах 15% Мп-вмісних цеолітних каталізаторів

15% Мп-система	$T_{п.в.}, ^\circ\text{C}$	$T_{\alpha}^{\max} < 400 ^\circ\text{C}$	$T_{\beta}^{\max} = 400-650 ^\circ\text{C}$	$T_{\gamma}^{\max} > 650 ^\circ\text{C}$
Мп-NaX	209	282; 324; 388	515; 587	674
Мп-Na,K-ERI	214	287; 336; 394	455; 537	700
Мп-NaA	245	328	457; 520; 594	680; 759

Т а б л и ц я 2

Характеристики ТПВ-Н₂-спектрів 15% Мп-вмісних цеолітних каталізаторів

15% Мп-система	Вміст форм, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta+\gamma}}$
	α	β	γ	
Мп-NaX	28.5	68.6	2.9	0.4
Мп-Na,K-ERI	7.7	74.8	17.5	0.08
Мп-NaA	6.1	82.4	11.5	0.06

наявністю в поверхневому шарі оксидів мангану, в яких з легкістю здійснюється перенос електронів $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ та/або $\text{Mn}^{3+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ в ході каталітичної реакції, що обумовлює високу активність.

Різниця в активності досліджених 15% Мп-цеолітних систем може бути також обумовлена різним ступенем взаємодії активної оксидної фази з поверхнею носія, різним співвідношенням катіонів мангану в певних ступенях окиснення, що відрізняються здатністю до відновлення.

Дослідження 15% Мп-систем методом термопрограмованого відновлення воднем показало, що у ТПВ-Н₂-спектрах міститься декілька максимумів поглинання водню у різних температурних інтервалах (рис. 2), які відповідають відновленню певних форм катіонів мангану (α , β , γ -форм). В області низьких температур відновлюються йони, що мають найвищу здатність до відновлення (α -форма, $T < 400 ^\circ\text{C}$), — катіони Mn^{4+} у складі оксиду MnO_2 , що в найменшій мірі взаємодіє з носіями (табл. 1). В області середніх температур ($400 ^\circ\text{C} < T < 650 ^\circ\text{C}$) відновлюються катіони Mn^{4+} та Mn^{3+} , які дещо сильніше зв'язані з носіями (β -форма). При $T > 650 ^\circ\text{C}$, найімовірніше, відбувається відновлення катіонів Mn^{2+} (γ -форма), що мають найнижчу здатність до відновлення і практично не

приймають участь у каталізі.

Оцінка відносного вмісту α , β і γ -форм катіонів мангану в каталізаторах, що проводилась за площами відповідних максимумів, показала, що для найбільш активного зразка 15% Мп—NaX відносний вміст катіонів мангану в α -формі — найбільший, а вміст катіонів мангану в неактивній γ -формі — найменший. Співвідношення кількості водню, що витрачається на віднов-

лення катіонів мангану в α -формі до кількості водню, необхідного для відновлення β - і γ -форм катіонів мангану ($A_{\alpha}/A_{\beta+\gamma}$), для каталізатора Мп—NaX є найвищим (табл. 2). Встановлено, що для 15% Мп-систем температури повного перетворення СО корелюють з температурами початку відновлення каталізаторів — нижчій температурі початку відновлення в ТПВ-Н₂-спектрі відповідає вища активність; тобто в більш активних каталізаторах реалізується більша рухомість та реакційна здатність кисню.

Таким чином, проведене дослідження показало, що 15% Мп-вмісні цеолітні каталізатори виявляють високу активність у реакції окиснення СО, що обумовлено присутністю нанесеної оксидної фази β - MnO_2 . Встановлено, що 15% Мп—NaX має найвищу активність завдяки більшому вмісту катіонів Мп в α -формі в поверхневому шарі каталізатора. Знайдено, що температури повного перетворення СО корелюють з температурами початку відновлення воднем у спектрах термопрограмованого відновлення досліджених систем.

РЕЗЮМЕ. Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода Мп-цеолитных систем с содержанием металла 15 % мас.. Выявлено, что активность Мп-катализаторов уменьшается в ряду: Мп—NaX > Мп—Na,K—ERI > Мп—NaA. Установлено, что наибольшая активность Мп—NaX в реакции окисления СО может быть обусловлена наличием в поверхностном слое катализатора фазы β - MnO_2 и наибольшим содержанием катионов марганца в α -форме. Найдено, что температуры полного превращения СО изменяются симбатно температурам начала восстановления в ТПВ-Н₂-спектрах.

SUMMARY. Catalytic activity in CO oxidation of Mn-zeolite systems with 15 % wt. was investigated. It was found that activity of Mn-catalysts is reduced in the row: Мп—NaX > Мп—Na,K—ERI > Мп—NaA. It was estab-

lished, that the higher activity of Mn—NaX in CO oxidation may be caused by presence in subsurface layer of catalyst of β -MnO₂ phase with highest content of manganese cations in α -form. It was found that the temperatures of total CO conversion correlate with temperatures of beginning of reduction in TPR-H₂-spectra.

1. *Wichterlova B., Beran S., Bednarova S.* Innovations in zeolite materials sciences. -Amsterdam: Elsevier, 1987. -P. 199.
2. *Liu Y., Luo M., Wei Z.* // Appl. Catal. B: Environmental, 2001. -№ 29. -P. 61—67.
3. *Alonso L., Palacios J.M., Garcia E., Moliner R.* // Fuel Proc. Technol. -2000. -**62**. -P. 31—44.

4. *Цырульников П.Г.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2007. -Л1. -С. 133—139.
5. *Горяченко С.С., Словецкая К.И., Алимов М.А., Слинкин А.А.* // Кинетика и катализ. -1992. -**33**, № 2. -С. 350—354.
6. *Craciun R., Nentwick B., Hadjiivanov K., Knozinger H.* // Appl. Catal. A: General. -2003. -№ 243. -P. 67—79.
7. *Prokhorenko E.V., Kartel N.T., Gololob E.Yu., Shvets D.I.* // Europ. Catal. Forum Europa CAT-VI, 31 aug.—4 sept. 2003: abstr. -2003. -P. 1035.
8. *Марданова Н.М., Ахвердиев Р.Б., Тальшинский Р.М.* // Кинетика и катализ. -1996. -**37**, № 1. -С. 90—95.
9. *Роде Э.Я.* Кислородные соединения марганца. -М.: Изд-во Академии наук СССР, 1952.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступила 08.07.2009

УДК 541.135

Э.А. Стезярянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

**ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ КАТИОНАМИ НАТРИЯ
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА СЕРЕБРА
ИЗ БИНАРНОГО РАСТВОРА ВОДА—ДИМЕТИЛФОРМАМИД**

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из бинарных растворов вода—диметилформамид (50:50 % об.), содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество перхлората натрия ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В растворах с малой концентрацией катионов Na^+ процесс восстановления протекает в кинетическом режиме — предельные токи не зависят от скорости вращения электрода. Установлено, что реакции переноса электрона предшествует химическая реакция образования внешнесферного ассоциата (ионной пары) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Определены константы скоростей прямой ($k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$) и обратной реакции ($k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$), рассчитано значение константы устойчивости ионной пары $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$: $\lg K = 1.17 \pm 0.02$. В электродном процессе восстановления тиосульфатных комплексов серебра катион натрия Na^+ является катализатором — присоединяется к комплексу $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, образует электрохимически активную ионную пару $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ и после переноса на нее электрона высвобождается.

Изучение процессов электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра необходимо для разработки эффективных технологий выделения металла из растворов выщелачивания в гидрометаллургии [1], регенерации и утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов [2—4].

Строение растворов оказывает влияние на электрохимические процессы. Водные растворы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в отличие от бинарных однозарядных электролитов (например, раствора NaNO_3), вследствие ион-дипольного взаимодействия имеют более высокую степень упорядоченности [5]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что в растворах тиосульфата натрия образуется внешнесферный ассоциат (ионная пара) NaS_2O_3^- ($\lg \beta = 1.25$) [6]. Отмечено, что ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сильнее поляризованы ионами натрия, чем ионы SCN^- [7]. Такое взаимодействие частиц определяет физико-химические свойства растворов. Например, кинематическая вязкость $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ примерно в 5 раз выше, чем у раствора NaNO_3 такой же концентрации [7]. Ион-дипольное взаимодействие в тиосульфатных растворах влияет на условия электрохимического восстановления и состав комплексов серебра.

Одним из немногих путей изменения структуры водных растворов тиосульфата натрия и разрушения ионной пары NaS_2O_3^- является добавле-

ние органических растворителей с высокой сольватирующей способностью — диметилформамида (ДМФА), ацетонитрила, диметилсульфоксида. Введение этих растворителей изменяет сольватацию ионов, разрушает внешнесферные ассоциаты и уменьшает структурированность растворов.

Методом масс-спектроскопии кластеров вода—ДМФА установлено, что в смеси растворителей вода—ДМФА катионы натрия Na^+ преимущественно сольватированы молекулами ДМФА [8]. Влияние состава смешанных водно-органических растворов на комплексообразование ионов металлов с лигандами изучено в работах [9, 10]. Показано, что с ростом доли органического растворителя в смеси прочность комплексов возрастает. Главной причиной этого эффекта является изменение сольватации как центрального атома металла, так и лиганда и комплекса в целом.

Цель работы — изучение влияния ионов натрия на кинетику электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—ДМФА.

Кинетику восстановления комплексов серебра исследовали методом вращающегося дискового серебряного электрода с помощью электрохимического датчика Модуль ЕМ-04. Катодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием управляемого персональным компьютером по-

тениостата IPC-pro M (НТФ Вольта, РФ). Первичную обработку цифровых данных выполняли с помощью прилагаемого к потенциостату программного обеспечения. Скорость развертки потенциала составляла $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5^\circ \text{C}$.

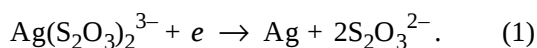
Использовали серебряный дисковый электрод диаметром 3 мм. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным водным раствором NaCl ($E = 0.197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой из смеси гидроксида кальция и динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Электролиты содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$) и разное количество перхлората натрия NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ — $0.05\text{--}1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности ($\text{pH } 9.5 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия.

Для приготовления растворов использовали смесь бидистиллированной воды с ДМФА (50:50 % об.). Мольная доля ДМФА $\chi = 0.189$. Предварительно ДМФА очищали вакуумной перегонкой (0.8 кПа , 52°C). Квалификация реактивов ч.д.а.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра приведены на рис. 1. В растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$ ионы серебра связаны в комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который принимает участие в реакции переноса электрона [11]:



На поляризационных кривых (рис. 1) нет четко выраженных площадок предельного тока. Величину $i_{\text{пр}}$ определяли при потенциале минимума зависимости $f(E) = \frac{di}{dE}$. Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода $\omega^{0.5}$ приведены на

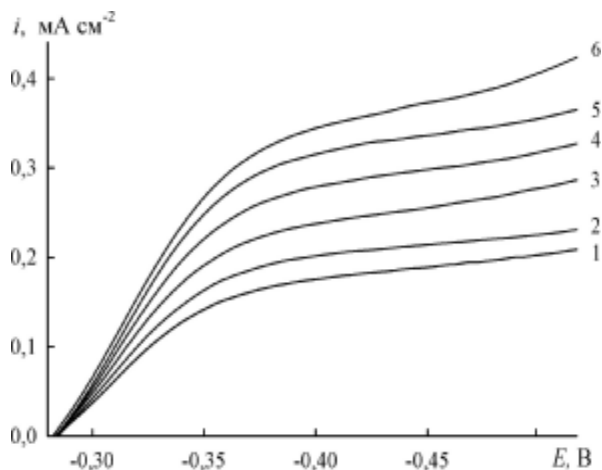


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$ и $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.118 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{NaClO}_4$; $v = 2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость вращения, $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$: 1 — 500; 2 — 700; 3 — 1000; 4 — 1500; 5 — 2000; 6 — 2500.

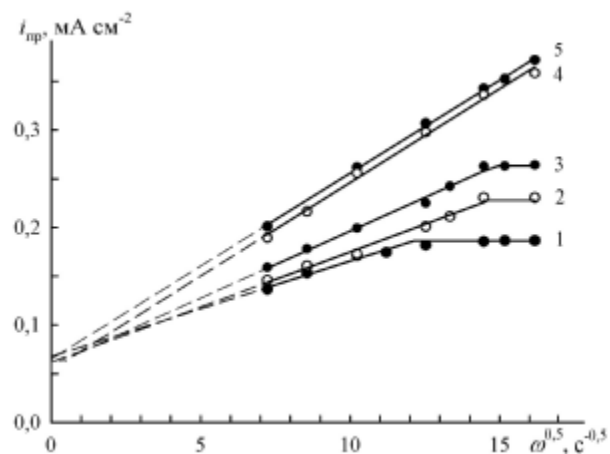


Рис. 2. Зависимости предельных токов восстановления тиосульфатных комплексов серебра от $\omega^{0.5}$, полученные в растворах, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{Ag}^+$ и $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и разную концентрацию ионов натрия. C_{Na^+} , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0.051; 2 — 0.070; 3 — 0.086; 4 — 0.169; 5 — 1.001.

рис. 2. Зависимости $i_{\text{пр}} - \omega^{0.5}$, полученные в растворах с большей концентрацией натрия (0.169 и $1.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), линейны (кривые 4, 5) и не проходят через начало координат. Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. Зависимости, полученные в растворах, содержащих $0.051\text{--}0.086 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ионов Na^+ (кривые 1–3), при малых ско-

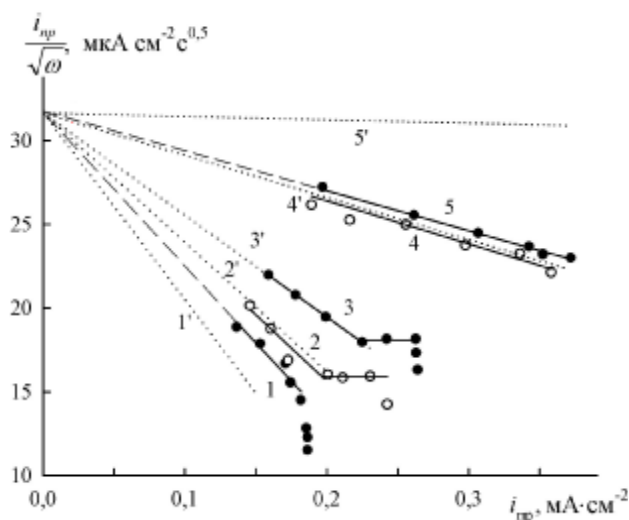
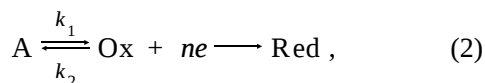


Рис. 3. Экспериментальные (1–5) и расчетные (1'–5') зависимости $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$ от плотности предельного тока $i_{\text{пр}}$. Обозначение растворов, как на рис. 2.

ростях вращения также линейны и не проходят через начало координат. При дальнейшем увеличении скорости вращения значения предельных токов остаются постоянными, что свидетельствует о переходе реакции в кинетический режим. Резкий переход из диффузионной области в кинетическую указывает на порядок реакции по ионам серебра, близкий к нулевому [12]. Исследуемые растворы содержат одинаковые количества ионов серебра и тиосульфата, отличаются только концентрацией ионов натрия. Такое поведение зависимостей $i_{\text{пр}}-\omega^{0.5}$ позволяет предположить, что катионы натрия участвуют в химической реакции, предшествующей переносу электрона.

Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией



протекающей на вращающемся дисковом электроде, зависимость величины $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$ линейна [13]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}} = \frac{i_g}{\omega^{0.5}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K(k_1 + k_2)^{1/2}}, \quad (3)$$

здесь $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; i_g — гипотетическая плотность предельного тока восстановления формы А; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции; K —

константа равновесия $K = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{A}}}$; D — коэффициент диффузии частиц Ох; v — кинематическая вязкость.

На рис. 3 приведены зависимости $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$ от предельной плотности тока $i_{\text{пр}}$ восстановления комплексов серебра. Зависимости линейны и при экстраполяции на нулевое значение тока отсекают отрезок, равный $i_g/\omega^{0.5}$, который пропорционален общей концентрации тиосульфатных комплексов серебра. Наклоны этих зависимостей, связанные с величиной $K(k_1 + k_2)^{1/2}$, различны и определяются концентрацией ионов натрия Na^+ (кривые 1–5). На зависимостях $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}-i_{\text{пр}}$, полученных в растворах, содержащих 0.070 и 0.086 моль·л⁻¹ ионов Na^+ (кривые 2, 3), до перехода в кинетический режим достигаются постоянные величины $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока.

Такой ход зависимостей $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}-i_{\text{пр}}$ на рис. 3 аналогичен поведению произведения $it^{0.5}$ от плотности тока i для хронопотенциометрического метода при электродном процессе с предшествующей химической реакцией, где после уменьшения произведения $it^{0.5}$ с ростом плотности поляризующего тока наблюдается достижение постоянных значений $it^{0.5}$ [14]. Величина этого постоянного произведения $it^{0.5}$ определяется значением константы равновесия K :

$$(it^{0.5})_{\text{при } i \rightarrow \infty} = \frac{\pi^{0.5} n F D^{0.5} C_{\text{A}}}{2(1 + 1/K)}. \quad (4)$$

Согласно работе [14], кинетическое уравнение электродного процесса с предшествующей химической реакцией для методов вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и хронопотенциометрии можно представить общим уравнением:

$$i_{\text{пр}} X^{0.5} = i_g X^{0.5} - B \frac{i_{\text{пр}}}{K(k_1 + k_2)^{0.5}}. \quad (5)$$

Характеристическая константа B для хронопотенциометрии равна $\pi^{0.5}/2$, для ВДЭ $B = 0.62(D/v)^{1/6}$. X — кинетический параметр: для хронопотенциометрии $X = \tau$, для ВДЭ $X = \omega^{-1}$ [14]. С учетом этих констант и параметров уравнение (4) для метода ВДЭ примет вид:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}}_{\text{при } \omega \rightarrow \infty} = \frac{0.62 n F D^{2/3} v^{-1/6} C_{\text{A}}}{(1 + 1/K)}, \quad (6)$$

где $\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}}$ — постоянное значение, достигающееся

Коэффициенты диффузии D , константы равновесия K и скоростей, прямой (k_1) и обратной (k_2), предшествующей химической реакции при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—диметилформамид с разной ионной силой J

C_{Na^+}	J	$D \cdot 10^6, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\frac{\partial(i_{\text{пр}}/\omega^{0.5})}{\partial i_{\text{пр}}} \cdot 10^2$	$\frac{i_g}{i_{\text{п}}}$	K	$K', \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	k_1 $\cdot 10^{-3}, (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot \text{с}^{-1}$	k_2
$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$								
0.051	0.08	2.4	−9.18	—	—	—	31.5	2.10
0.070	0.10	3.0	−7.58	1.99	1.014	14.39	22.2	1.48
0.086	0.11	3.4	−6.09	1.75	1.335	15.49	21.5	1.44
0.169	0.19	3.5	−2.57	—	—	—	20.5	1.37
1.001	1.03	3.5	−2.45	—	—	—	0.142	0.01
Среднее						14.9 ± 0.6	21.4 ± 0.7	1.43 ± 0.05

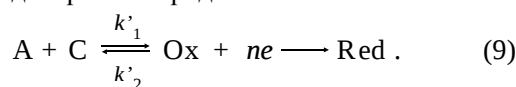
при увеличении скорости вращения электрода. Гипотетическую плотность предельного тока восстановления формы А i_g можно записать в виде:

$$\frac{i_g}{\omega^{0.5}} = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C_A. \quad (7)$$

Разделив уравнение (7) на (6), получим выражение для определения константы равновесия K из результатов измерений методом ВДЭ:

$$\frac{i_g}{\omega^{0.5}} \cdot \frac{i_{\text{п}}}{\omega^{0.5}} = 1 + \frac{1}{K}. \quad (8)$$

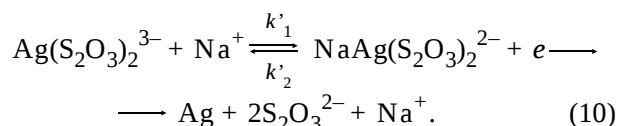
Результаты измерений, приведенные на рис. 2 и 3, свидетельствуют о прямой зависимости скорости электродного процесса от содержания катионов Na^+ . Концентрация ионов натрия в 50—1000 раз больше концентрации ионов серебра Ag^+ , поэтому восстановление тиосульфатных комплексов серебра можно рассматривать как электродный процесс с предшествующей химической реакцией псевдопервого порядка:



В этой схеме C — вещество (в данном случае, катионы Na^+), которое не восстанавливается на электроде при потенциалах восстановления Ox . Константы скорости и константы равновесия связаны с константами реакции первого порядка зависимостями: $k_1 = k_1' C_C$, $k_2 = k_2'$, $K = K' C_C$,

$$K' = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_A C_C} [14].$$

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра протекает с образованием внешнесферного ассоциата с катионом натрия по схеме:



$K' = \frac{[\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]}{[\text{Na}^+][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$ — константа устойчивости внешнесферного ассоциата (ионной пары) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Зависимость величины $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$ (уравнение (3)) в этом случае примет вид:

$$\frac{i_{\text{п}}}{\omega^{0.5}} = \frac{i_g}{\omega^{0.5}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K' C_{\text{Na}} (k_1' C_{\text{Na}} + k_2')^{1/2}}. \quad (11)$$

По уравнению (8) на основании постоянных величин $i_{\text{п}}/\omega^{0.5}$, полученных в растворах, содержащих 0.070 и 0.086 моль·л^{−1} ионов Na^+ (рис. 3, кривые 2, 3), рассчитаны значения константы равновесия K и константы устойчивости внешнесферного ассоциата (ионной пары) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ K' (таблица). Усредненное значение логарифма константы устойчивости составляет $\lg K = 1.17 \pm 0.02$.

Константы скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2) химической реакции рассчитаны по уравнению (11) из значений наклонов зависимостей $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5} - i_{\text{пр}}$ (рис. 3, кривые 1–5) с учетом коэффициентов диффузии катионов натрия Na^+ (таблица) и величины кинематической вязкости $\nu = 0.0235 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [15].

Значения D_{Na} возрастают с увеличением содержания ионов натрия, что обусловлено изменением вклада миграционной составляющей предельных токов. Усредненные для диапазона концентраций катионов Na^+ 0.070—0.169 моль·л^{−1} значения констант скоростей составили $k_1 = (2.14 \pm 0.07)$.

$\cdot 10^4$ и $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (таблица).

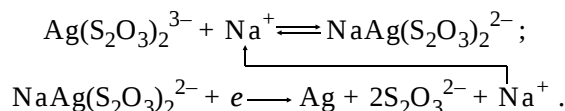
Используя эти значения констант K' , k_1 и k_2 , по уравнению (11) были рассчитаны зависимости $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5} - i_{\text{пр}}$ (рис. 3, кривые 1'–5'). В растворах, содержащих $0.070\text{--}0.169 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ катионов Na^+ , полученные зависимости хорошо совпадают с экспериментальными значениями (рис. 3, кривые 2'–4'). Несколько хуже рассчитанные значения совпадают с результатами, полученными в растворе, содержащем $0.051 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}^+$ (рис. 3, кривая 1') и значительно отличаются от данных, полученных в $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе (рис. 3, кривая 5'). Вероятно, это связано с величиной ионной силы в исследуемых растворах (таблица), которая влияет на значение константы устойчивости.

Проведенные исследования показывают, что процесс электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—ДМФА осложнен предшествующей химической реакцией с участием катионов натрия Na^+ . Скорость образования внешнесферного ассоциата (ионной пары) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ определяет скорость всего электродного процесса.

Электрохимическое восстановление $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в водных растворах исследовано в работах [3, 4]. Авторы отметили увеличение констант скоростей прямой и обратной электрохимической реакции с ростом концентрации ионов Na^+ и сообщили о предшествующей переносу электрона химической реакции, которая наблюдалась только при малых концентрациях ионов Na^+ . Но эти данные не были связаны с прямым участием катионов Na^+ в электрохимическом процессе, а предшествующая химическая реакция объяснена протеканием реакции диссоциации $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с образованием разрывающегося комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$.

Изменение ион-дипольного взаимодействия при использовании бинарного раствора вода—ДМФА позволило выявить роль катионов натрия в электрохимическом процессе восстановления комплексов тиосульфата серебра — образование электрохимически активного внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Катион натрия Na^+ действует как гомогенный катализатор — он присоединяется к электрохимически неактивному тиосульфатному комплексу серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, образует внешнесферный ассоциат (ионную пару) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, на который переносится электрон, и выделяется при распаде этой частицы в результате восстановления:



РЕЗЮМЕ. Методом оборотного дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з бінарних розчинів вода—диметилформамід (50:50 % об.), що містять $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{--}1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). У розчинах з малою концентрацією катіонів Na^+ процес відновлення протікає в кінетичному режимі — граничні струми не залежать від швидкості обертання електрода. Встановлено, що реакції переносу електрона передують хімічна реакція утворення зовнішньосферного асоціату (йонної пари) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Визначено константи швидкостей прямої $k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4$ та оберненої реакції $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, розраховано значення константи стійкості йонної пари $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ $\lg K = 1.17 \pm 0.02$. В електродному процесі відновлення тіосульфатних комплексів срібла катіон натрію Na^+ є катализатором — приєднується до комплексу $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, утворює електрохімічно активну йонну пару $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ і після переносу на неї електрона вивільнюється.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from binary water—dimethylformamide (50:50 vol. %) solutions containing $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgClO}_4$, $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{--}1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) has been studied by the rotating disk electrode method. The reduction process occurs under kinetic conditions in solutions with low concentration of sodium cations, limiting currents being independent of the rotational speed of electrode. It has been found that electron – transfer reaction is preceded by a chemical reaction of formation of an outer-sphere associate (ion pair) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. The rate constants of forward ($k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4$) and back chemical reaction ($k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) has been determined, the stability constant of the ion pair $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ ($\lg K = 1.17 \pm 0.02$) has been calculated. Sodium cation Na^+ is a catalyst in the electrode process of silver thiosulfate complex reduction: it adds to $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ complex, forms the electrochemically active ion pair $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ and is released after electron transfer to it.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Minerals Engineering. -2001. -14, № 2. -Р. 135—174.
2. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -24, № 5. -Р. 396—403.
4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23–24. -Р. 3429—3441.
5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии.

- 2004. -74, № 5. -С. 736—741.
6. *Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A.* // J. Solution Chem. -1975. -4, № 1. -Р. 31—35.
7. *Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S.* // Can. J. Chem. -1998. -76, № 12. -Р. 1836—1843.
8. *Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T.* // J. Phys. Chem. B. -2003. -107, № 43. -Р. 11827—11829.
9. *Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г.* // Журн. неорган. химии. -1959. -4, № 3. -С. 599—605.
10. *Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б.* // Электрохимия. -1975. -11, № 1. -С. 15—22.
11. *Стезереянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 1-2. -С. 43—47.
12. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.Л.* // Докл. АН СССР. -1955. -100, № 2. -С. 315—318.
13. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
14. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
15. *Tikoo P.K., Singh R.D.* // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 8. -Р. 1057—1063.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.09.2009

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ α -ЛАТУНИ

Изучено изменение селективности растворения компонентов латуни Л-62 при длительном травлении в растворах хлорида железа (III). Выявлены отличия химического и электрохимического растворения сплава. Показана возможность равномерного растворения α -латуни за счет варьирования состава травильного раствора. Определена природа малорастворимых соединений, образующихся при истощении раствора, и очерченность их образования.

Химическое растворение (размерное травление) меди и латуни широко применяется в ряде технологических процессов. Качество травления и характеристики процесса зависят от многих факторов — температуры, гидродинамических условий, состава медного сплава и др. Одним из основных условий успешного проведения процесса травления является состав травильного раствора. Именно он во многом определяет скорость травления, “емкость” по ионам растворяемой металлической фазы, срок службы раствора, равномерность растворения сплава, возможность его регенерации, экономическую целесообразность использования, качественные показатели (отсутствие доменообразования, шламообразования и подтравливания).

Процесс электрохимического растворения латуней различного состава изучен достаточно глубоко. В литературе представлены работы, в основном относящиеся к научной школе И.К. Маршкова [1—8]. Было показано [1, 2], что при растворении α -латуней в солянокислых растворах про-

цесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. При этом цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь — одновалентных [1, 2]. За счет осаждения меди в собственную фазу активность атомов меди на поверхности растворяющейся α -латуни может в 3 раза превышать ее активность на чистом медном электроде [1]. Однако псевдоселективной коррозии латуни можно избежать, подобрав условия растворения сплава [3].

Растворение латуней как сплавов, образованных компонентами с разными электрохимическими свойствами, начинается с преимущественной ионизации наиболее электроотрицательной компоненты — цинка. В случае α -латуней селективное растворение цинка из объема сплава быстро затухает и латунь растворяется равномерно [3, 5, 7, 8]. При анодном растворении β -латуней коэффициент селективности растворения цинка (Z_{Zn}) также вначале велик, а затем резко уменьшается до значений 1.4—1.8 [6]. Величина Z_{Zn} существенно уве-

© В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова, 2010

личивается при росте анодной плотности тока и может достигать значения 12.6 при 0.002 А/см^2 [6]. Таким образом, в начальный момент растворения латуни ионизация Zn протекает в условиях смешанной кинетики; в стационарных условиях латуни растворяются по механизму объемной твердофазной диффузии [5—8]. Коэффициент объемной диффузии D_{Zn} во времени снижается в результате уменьшения концентрации вакансий в поверхностном слое сплава по мере протекания избирательного растворения Zn.

Представления об анодном растворении латуни различного состава могут быть использованы для раскрытия механизма химического травления и его совершенствования при практическом использовании.

Цель работы — изучение механизма химического растворения латуни Л-62 в хлоридсодержащих растворах и свойств отработанных травильных растворов.

Травление латуни изучали с помощью экспериментальных методов исследования — гравиметрического и атомно-абсорбционного. Определение скорости травления с помощью гравиметрического метода основывалось на использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из латуни марки Л-62, при $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$. Выбор экспериментальных условий: большая скорость вращения ВДЭ и высокие концентрации ионов Cl^- и Fe^{3+} в растворах предупреждали псевдоселективное растворение сплава [1, 3]. Одновременно при высокой скорости вращений ВДЭ снимаются диффузионные ограничения по отводу продуктов растворения медной составляющей в объеме раствора.

Концентрации ионов Cu (II) и Zn (II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка — 213.9, для меди — 324.8 нм. Элементный состав латуни и морфологические особенности ее поверхности изучали методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Точный состав сплава Л-62, % мас.: Cu — 61.63; Zn — 37.94; Al — 0.24; Si — 0.19.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излу-

чении с графитовым монохроматором [9]. Полнопрофильные дифрактограммы измерены с шагом 0.02° и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (среднего размера кристаллитов и наличия микродеформаций). Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [10], после чего расчет рентгенограмм уточнен по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [11]. Окончательная идентификация фаз осуществлялась путем сравнения теоретически рассчитанных рентгенограмм на основании структурных данных и последующих расчетов по методу Ритвельда.

Одним из важных показателей химического растворения сплавов является равномерность растворения их компонентов, что в полной мере относится к латуням. Количественными показателями, с помощью которых можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Коэффициенты Z_{Zn} и Z_{Cu} для латуни Л-62 были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе латуни Л-62. Так как величины Z могут меняться в ходе цикла травления, были определены значения Z в начальный период травления и в конце процесса. Использованы различные хлоридсодержащие растворы. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов латуни Л-62 при травлении в течение 20 мин

Состав раствора, моль/л	Z_{Cu}	Z_{Zn}
0.5 NaCl	0.056	18
1.0 NaCl	0.088	11.7
1.5 NaCl	0.078	13.1
2.0 NaCl	0.098	14.9
0.5 FeCl ₃	1.08	0.90
1.0 FeCl ₃	1.17	0.87
1.5 FeCl ₃	1.08	0.95
2.0 FeCl ₃	1.10	0.90
1.0 M FeCl ₃ + 2.0 M HCl	2.24	0.45
1.5 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	1.85	0.54

Т а б л и ц а 2

Емкость растворов, доли металло-ионов (d) и значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов латуни Л-62 в отработанных травильных растворах

Номер раствора	Состав раствора, моль/л	$C_{\text{макс}}^*$, г/л	d_{Zn}	d_{Cu}	Z_{Zn}	Z_{Cu}
1	1.0 M FeCl ₃ + 0.5 M NH ₄ Cl	27.438	0.48	0.52	1.47	0.68
2	1.0 M FeCl ₃ + 0.75 M NH ₄ Cl	28.250	0.49	0.51	1.59	0.63
3	1.0 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	26.338	0.42	0.58	1.18	0.85
4	1.0 M FeCl ₃ + 1.5 M NH ₄ Cl	26.944	0.44	0.56	1.26	0.79
5	1.0 M FeCl ₃ + 0.5 M HCl	34.158	0.44	0.56	1.27	0.79
6	1.0 M FeCl ₃ + 0.75 M HCl	33.688	0.43	0.57	1.26	0.80
7	1.0 M FeCl ₃ + 1.0 M HCl	28.974	0.39	0.61	1.06	0.95
8	1.0 M FeCl ₃ + 1.5 M HCl	32.674	0.40	0.60	1.07	0.93
9	1.0 M FeCl ₃ + 2.0 M HCl	31.680	0.38	0.62	1.01	0.99
10	1.5 M FeCl ₃ + 0.5 M NH ₄ Cl	41.778	0.41	0.59	1.17	0.86
11	1.5 M FeCl ₃ + 0.75 M NH ₄ Cl	40.134	0.40	0.60	1.09	0.92
12	1.5 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	40.470	0.40	0.60	1.07	0.94
13	1.5 M FeCl ₃ + 1.5 M NH ₄ Cl	39.216	0.41	0.58	1.15	0.86
14	1.5 M FeCl ₃ + 2.0 M NH ₄ Cl	38.236	0.44	0.56	1.29	0.78

* $C_{\text{макс}}$ — суммарная максимальная концентрация меди и цинка в отработанном растворе.

При травлении латуни Л-62 в течение 20 мин порцию раствора можно считать свежей. Концентрации компонентов травильного раствора меняются незначительно. Исходя из табл. 1, можно сделать вывод, что раствор NaCl вызывает однозначное растворение цинка — обесцинкование латуни. В растворах FeCl₃ наблюдается травление, близкое к равномерному, с небольшим преобладанием в растворении медной компоненты. Таким образом, травление меди интенсифицируется при введении в раствор окислителя — ионов Fe (III). Дополнительное введение хлоридсодержащей добавки в виде HCl или NH₄Cl существенно усиливает интенсивность растворения меди из сплава, что более выражено для соляной кислоты. Этот эффект можно объяснить образованием хлоридных комплексов ионов меди (I), образующихся на первой ступени ионизации, устойчивость которых увеличивается в кислой среде.

В отличие от электрохимического растворения в хлоридсодержащих средах при химическом травлении в присутствии ионов железа (III) происходит обращение значений коэффициентов селективности в начальный период травления, а именно $Z_{\text{Cu}} > Z_{\text{Zn}}$. При этом поверхностный слой латуни должен обогатиться цинком, что в дальнейшем будет способствовать его растворению. В противоположном случае, согласно литературным данным [7, 8], обесцинкование латуни вызывает уменьшение коэффициента объемной твердофазной диффузии D_{Zn} , что лимитирует процесс растворения сплава.

На практике травильные растворы используются для больших партий латунных изделий вплоть до их истощения. Состав отработанного травильного раствора при этом существенно отличается от исходного: уменьшаются концентрации свободных ионов хлора, Fe (III), уве-

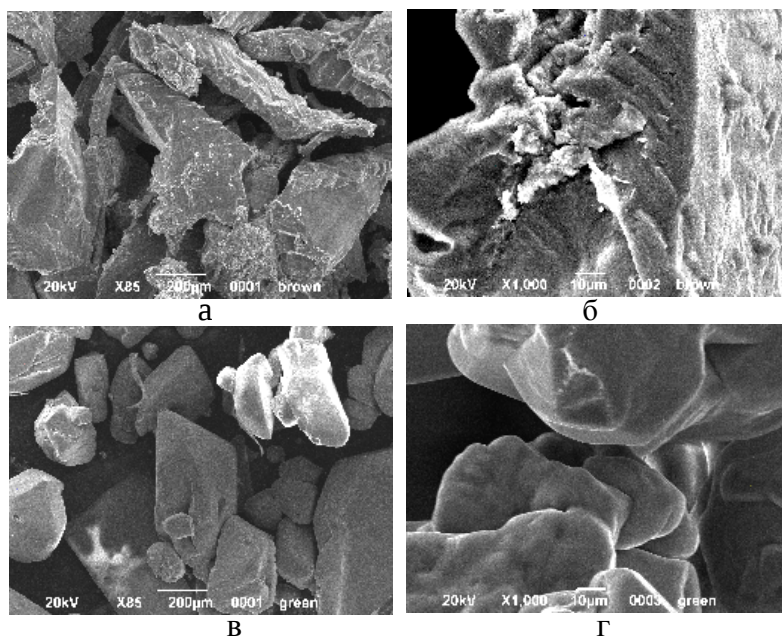


Рис. 1. Микрофотографии осадков малорастворимых соединений, образующихся в травильном растворе состава, моль/л: 1.5 M FeCl₃ + 2.0 M NH₄Cl при его полном истощении (а,б) и после повторного растворения в концентрированной соляной кислоте (в,г) при увеличении: а,б — 85; б, г — 1000 раз.

личиваются концентрации ионов Fe (II), Cu (II), Zn (II). Для выбора состава травильного раствора, обеспечивающего равномерность травления сплава в течение всего цикла, необходимо сравнение значений коэффициентов селективности меди и цинка в исходных (табл. 1) и отработанных травильных растворах (табл. 2). Поскольку растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами-окислителями Fe (III), то по мере отработки раствора и уменьшения их концентрации оно замедляется. Для цинка основным фактором растворения является кислотность растворов, которая практически не меняется в цикле травления. На фоне уменьшения Z_{Cu} наблюдается рост Z_{Zn} .

Во времени растворение сплава становится более равномерным. В конце цикла травления суммарный коэффициент селективности растворения цинка больше такового для меди. Обращение коэффициентов селективности компонентов сплава за цикл травления делает необходимым использование хлоридсодержащей добавки. Она призвана некоторое время поддерживать растворение медной компоненты на фоне нарастания Z_{Zn} . Без добавок HCl или NH_4Cl травление в растворах $FeCl_3$ во времени из равномерного быстро переходит в избирательное по цинку.

Для ряда растворов травление можно считать равномерным до конца цикла (растворы составов 7—9, 11, 12 в табл. 2). Раствор состава 9 обеспечивает полностью равномерное растворение, когда Z_{Zn} и Z_{Cu} близки к 1, а доли металло-ионов в отработанном растворе равны таковым в сплаве. При полном истощении травильных растворов в них образуются малорастворимые соединения. Для уточнения степени их растворимости и последовательности выпадения в осадок были получены твердофазные соединения в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M $FeCl_3$ + 2.0 M NH_4Cl . Первично выпавший осадок окрашен в коричневый цвет, вид его кристаллов представлен на рис. 1, а, б. Часть осадка была растворена в кон-

центрированной соляной кислоте (объемом до полного растворения), после чего наблюдалось вторичное выпадение в осадок кристаллов зеленого цвета (рис. 1, в, г). Цвет и внешний вид кристаллов отличается. Для уточнения химического элементного состава осадков был проведен микрорентгеновский анализ, результаты которого представлены в табл. 3.

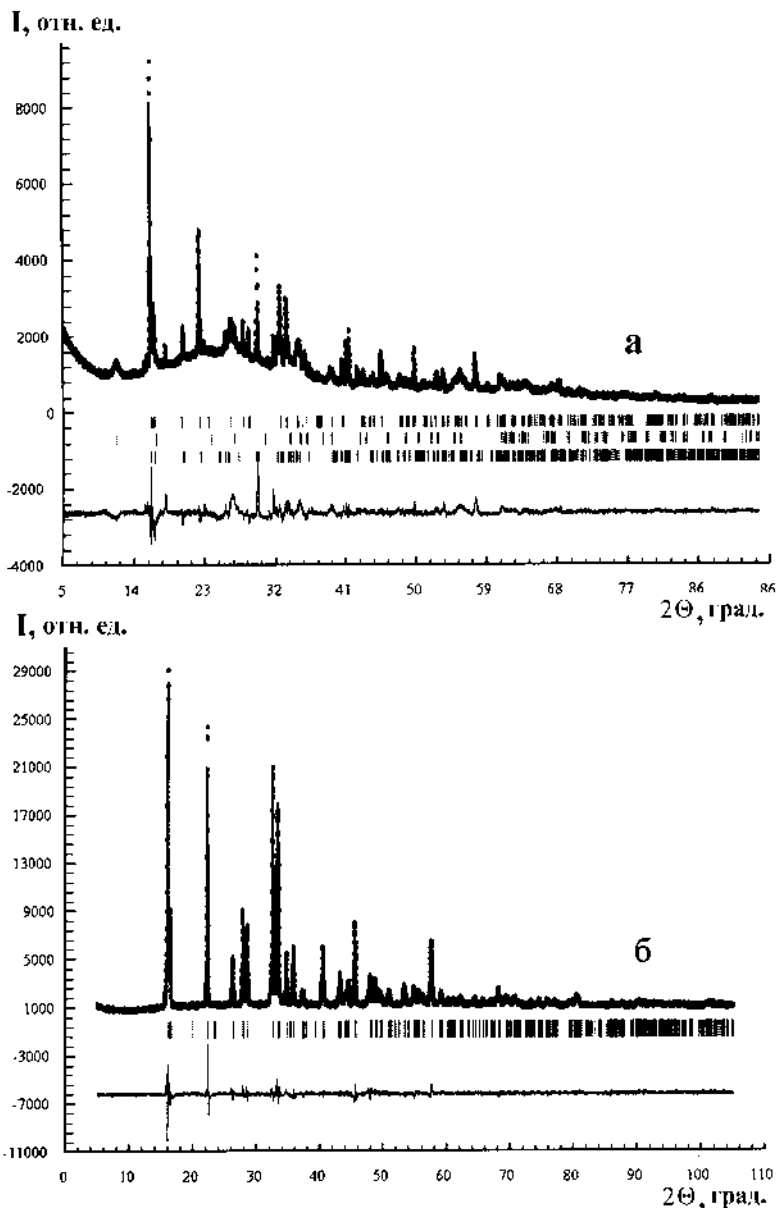


Рис. 2. Уточненные по методу Ритвельда дифрактограммы осадков, образующихся в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M $FeCl_3$ + 2.0 M NH_4Cl : а — первичный; б — вторичный осадок после растворения в соляной кислоте.

Т а б л и ц а 3

Элементный состав осадков, образующихся в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M FeCl₃ + 2.0 M NH₄Cl

Элемент	Первично выпавший осадок		Вторично выпавший осадок	
	% эл.	% ат.	% эл.	% ат.
Cu	30.967	20.580	36.994	24.724
Cl	62.571	74.534	62.554	74.933
Fe	6.461	4.885	0.452	0.344

Минералогический состав осадков был определен рентгенофазовым анализом. Рентгенограммы, уточненные по методу Ритвельда, приведены на рис. 2. Первично выпавший осадок был получен влажным. Он является гидрофильным и очень медленно высыхает, поэтому съемка дифрактограмм проводилась многократно в процессе высыхания. Состав образца при этом меняется. Вначале основной фазой был FeO(OH) (карт. 34-1266). Данное соединение является нанокристаллическим (средний размер кристаллитов 8 нм) и медленно разрушается при высыхании. Линии фазы (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O (карт. 25-3), наоборот, вначале были слабыми и постепенно усиливались. Кроме того, на промежуточных рентгенограммах наблюдались слабые линии CuCl (карт. 9-17) и (NH₄)₂FeCl₅·H₂O (карт. 26-646), которые постепенно исчезли. Цинк не входит в состав соеди-

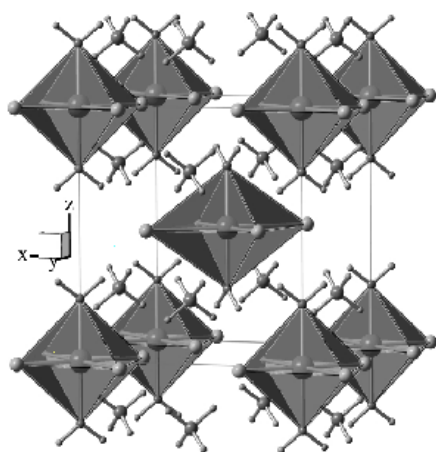


Рис. 3. Структура (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O [12] (тетрагональная, пр.гр. *P4₂/mnm*, *a*=7.596; *c*=7.976Å).

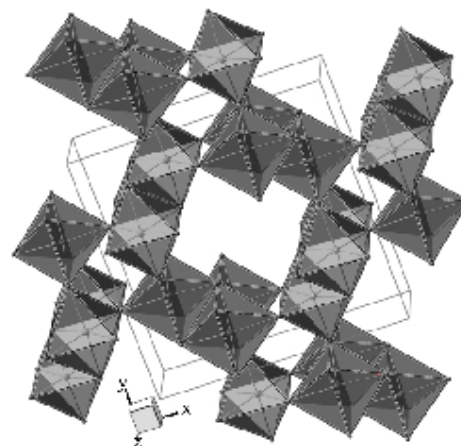


Рис. 4. Структура FeO(OH) [13] (тетрагональная, пр.гр. *I4/m*, *a*=10.48, *c*=3.023Å).

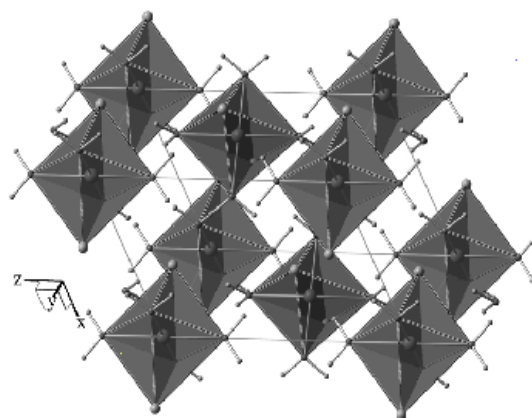


Рис. 5. Структура FeCl₂·4H₂O [14] (моноклинная, пр.гр. *P2₁/c*, *a*=5.885, *b*=7.180, *c*=8.514 Å; β=111.09°).

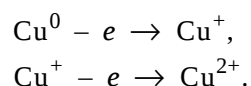
нений осадка и остается в жидкой фазе. Окончательный состав первично образующегося осадка, для которого проведено уточнение по методу Ритвельда, % вес.: (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O — 45.2; FeO(OH) — 24.0; FeCl₂·4H₂O (карт. 16-123) — 30.0.

Структура соединения (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O показана на рис. 3. В этом комплексе ионы меди координированы ионами хлора и молекулами воды, ионы аммония находятся во внешней сфере. Структуры соединений FeO(OH) и FeCl₂·4H₂O приведены, соответственно, на рис. 4 и 5.

Осадок с зелеными кристаллами, вторично образующийся в растворе после обработки соляной кислотой, является однофазным, его состав — (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O. Таким образом, можно сделать вывод, что фаза (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O являе-

тєс бїлєс устїйчївїй, чєм всє другїє фазї, обнарїженнє в осадкє, она мїєт мєншїю раштвїрїмїсть і первїй випадєт в осадок.

Практїчєскє отсуєтствїє в осадкє сєдїєнїй Cu (I) пїдтвєрджєт прїтєканїє двухстадїйнїго окїслєнїє мєдї і наєкїплєнїє іонїв Cu (II) в раштвїрє [15]:



Єтї отлїчїтєльнє чєртє раштвїрїв на осноє FeCl₃. В хлорїдсїдєржєщїх раштвїрєх, нє сїдєржєщїх сїльнїго окїслїтєлє, мєдь наєкїплїєтєсє в вїдє хлорїднїх кїплексов Cu (I), кїтїрїє достєтїчнї бїстрї рєспєдєєтєсє с обрєзївєнїєм осадкє з малораштвїрїмїх сїєдїєнїє. Такїм обрєзївєм, єєсїєобрєзївнїсть іспїльзовєнїє двухкїпнєнтнїх травїльнїх раштвїрїв, пїмїмї рєвнїмєрнїстї травлєнїє сплєвє, пїдтвєрджєтєсє їх бїльшєй ємкїстїю пї іонєм кїпнєнтїв сплєвє.

Ісхїдє з єкспїрїмєнтєльнїх дєннїх, мїжнїє сїдєлєтє слєдїуючїє вїєвїдїє. Прї хїмїчєскїм раштвїрєнїє α-латунї отсуєтствїє єнїднїй пїєлєрїзєцїє і пїдбїр сїєзєвє раштвїрє (вїсїкєє кїнєнєтрєцїєє іонїв хлїрє і прїсїєтствїє окїслїтєлє) прїєвїдєт к їзмєнєнїю мєхєнїзмє раштвїрєнїє сплєвє і єчєрєднїстї раштвїрєнїє єє кїпнєнтїв пї срєвнєнїю с єлєктрїхїмїчєскїм раштвїрєнїєм. Варїєрїєвєнїєм сїєзєвє раштвїрє мїжнїє достїчє рєвнїмєрнїго травлєнїє лєтунї.

РЕЗЮМЕ. Вїєвїчєнїє змїнєннєє сїєлєктїєвнїстї рїзчїєннєє кїпнєнтїєв лєтунї Л-62 прї трїєвєлїмї травлєннї у рїзчїєх хлорїдїє зєлїзє (III). Вїзнєчєнїє вїдїмнїстї хїмїчнїго тє єлєктрїхїмїчнїго рїзчїєннєє сплєвє. Пїкєзєнїє мїжлїєвїстїє рїєвнїрнїго рїзчїєннєє α-латунїє зє рєхїєнїє вєрїєвєннєє сїєзєвє травїльнїго рїзчїєнїє. Вїзнєчєнїє рїєрїєдїє малорїзчїєннїх спїлїєк, щїє утвїрїєєтєсє прї вїдпрєцїєвєннї рїзчїєнїє тє чєрєгїєвїстїє їх утвїрєннєє.

Хєрькїєвський нєцїєнєльнїй
євтїмїєбїльнїє-дїєрїжнїй унїєрїєтїєт

SUMMARY. The change of dissolution selectivity of brass Cu/Zn 62/38 components during the long etching in iron (III) chloride solutions has been studied. The differences of chemical and electrochemical alloy dissolution have been determined. The possibility of α-brass even dissolution due to varying of etching solution composition has been shown. The nature and priority of formation of littersoluble compounds, which were formed during the solution exhaustion, have been determined.

1. Маршєков І.К., Вєзїєвїкїє Н.В., Дєрєвєнскїх Л.В. // Зєщїтє мєтєлїєв. -1979. -15, № 3. -С. 337—340.
2. Маршєков І.К., Бїльчєє В.С., Пїтєпїєвє О.П. // Там жє. -1973. -9, № 1. -С. 3—9.
3. Маршєков І.К., Вєзїєвїкїє Н.В. // Там жє. -1978. -14, № 4. -С. 410—415.
4. Пїлїєнїє А.В., Пїзднїєкїє І.А., Пїчєльнїєкїє А.П. і др. // Єлєктрїхїмїє. -1982. -18, вїєп. 6. -С. 792—800.
5. Пїчєльнїєкїє А.П., Сїтнїєкїє А.Д., Пїлїєнїє А.В. і др. // Там жє. -1980. -16, вїєп. 4. -С. 477—482.
6. Вєзїєвїкїє Н.В., Гїркїє Н.К., Маршєков І.К. // Там жє. -1982. -18, вїєп. 10. -С. 1391—1395.
7. Вєзїєвїкїє Н.В., Маршєков І.К., Тїтїєкїє Н.М. // Там жє. -1981. -17, вїєп. 6. -С. 838—842.
8. Маршєков І.К., Пїчєльнїєкїє А.П., Лїсєє В.В. // Там жє. -1983. -19, вїєп. 3. -С. 356—360.
9. Бїкїє Г.Б., Пїрєє-Кїшїє М.А. Рєнтгєнїєстрїєктїєрнїй єнєлїєз. -М.: Ізєд-вїє МГУ, 1964. -Т. 1.
10. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
11. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
12. Bhakay-Tamhane S.N., Sequeira A., Chidambaram R. // Acta Cryst. B. -1980. -36. -P. 2925—2929.
13. MacKay, A.L. // Mineralogical Magazine and J. Mineralogical Soc. -1960. -32. -P. 545—557.
14. Verbist J.J., Hamilton W.C., Koetzle T.F., Lehmann M.S. // J. Chem. Phys. -1972. -56. -P. 3257—3264.
15. Мїєлїєдїєє А.І., Лїсєє В.В. // Ітїєгїє нєкїє. Єлєктрїхїмїє. -Ізєд-вїє ВІНІТІ, 1971. -Т. 7. -С. 65—113.

Пїєстїєпїєлє 13.10.2009

УДК 547.239.1 + 547.867 + 547.859.1

О.В. Кушнір, М.В. Вовк

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ПІРИМІДО[6,1-с][1,4]-БЕНЗОКСАЗИНУ

Розроблено метод синтезу алкілових естерів 3-арил-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбонової кислоти, який базується на циклоконденсації 1-хлоробензилізоціанатів з алкіловими естерами (2-оксо-4Н-бензо[6,1-с]оксазинілідено)оцтової кислоти.

У процесі дослідження синтетичного потенціалу 1-хлороалкілізоціанатів як 1,3-біелектрофільних реагентів для одержання дигідро-1,3-азинів нами була виявлена регіоселективна циклоконденсація 1-хлоробензилізоціанатів з β -амінокротоновими естерами, яка приводить до нових 1-заміщених 3,4-дигідропіримідин-2(1Н)-онів [1, 2]. Ефективність запропонованої методології побудови частково гідрованих піримідинів знайшла підтвердження і при використанні більш складних бінуклеофільних сполук, в яких енаміновий фрагмент є частиною гетероциклічної системи, зокрема, етиловим естером (2Н)-1,4-бензотіазин-3(4Н)-іліденооцтової кислоти [2]. Предметом поданої роботи є вивчення взаємодії 1-хлоробензилізоціанатів (I а–г) з препаративно доступними [3, 4] алкіловими естерами (2-оксо-4Н-бензо[1,4]оксазинілідено)оцтової кислоти (II а,б) з метою синтезу нових поліфункціональних похідних піримідобензоксазину. Зазначимо, що такі сполуки належать до практично невідомого типу конденсованих похідних бензо[1,4]оксазину. В літературі [5] описаний тільки один їх представник, який отримується термічною циклоконденсацією піроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триону з відповідним бензиліденаніліном. Проте, зважаючи на високу фармакологічну дію деяких конденсованих бензо[1,4]оксазинів [6], їх нові функціональні піримідоанельовані похідні можуть бути як важливими біоактивними об'єктами, так і зручними синтез-блоками для раціонального пошуку лікоподібних структур.

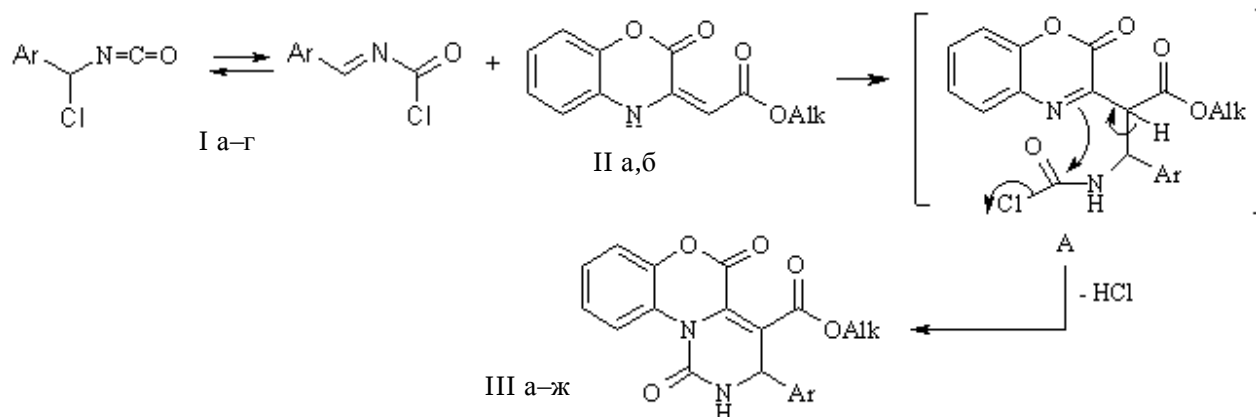
Нами встановлено, що нагрівання реагентів I а–г та II а,б у киплячому дихлоретані впродовж 3 год супроводжується утворенням алкілових естерів 3-арил-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбонової кислоти (III

а–ж) з виходами 38–45 %. Понижена основність атомів азоту оксазинового циклу сполук II є причиною більш жорстких, порівняно з β -амінокротоновими [2], умов перебігу їх реакції з ізоціанатами I, що, в свою чергу, супроводжується частковою втратою регіоселективності і зменшенням виходу цільових продуктів. Найочевидніше, що ізоціанати I реагують з бензоксазинами II в таутомерній N-хлорформіліміновій формі та на першій стадії утворюють продукти С-алкілювання на екзоциклічному подвійному зв'язку А, які зазнають внутрішньомолекулярної циклізації за рахунок атаки атома азоту на хлорокарбамоільну групу. Розглянутий варіант анелювання є реалізацією принципу $[N=C-C] + [C=N-C]$ формування піримідинового циклу [7] (див. схему).

Структура синтезованих сполук узгоджується з результатами вимірів їх ІЧ-, ЯМР (1H , ^{13}C) та хроматомас-спектрів. В ІЧ-спектрах наявні смуги поглинання $C=O$ -зв'язку піримідинового циклу ($1730\text{--}1770\text{ см}^{-1}$) та алкоксикарбонільної групи ($1760\text{--}1770\text{ см}^{-1}$), а також NH -зв'язку ($3240\text{--}3250\text{ см}^{-1}$). У спектрах ЯМР 1H сигнали протонів C^3H та N^2H фіксуються у вигляді дублетів у інтервалах відповідно $5.20\text{--}5.48$ та $8.09\text{--}8.71$ м.ч. з КССВ 1.5 Гц , що надійно підтверджує 3,4-дигідроструктуру отриманих речовин. У спектрах ЯМР ^{13}C сигнали атомів C^3 проявляються в характерній для 3,4-дигідропіримідинів області $51\text{--}61$ м.ч. [2].

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР 1H та ^{13}C в $DMCO-d_6$ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13 , 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — TMS. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Алкіл 3-арил-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилати (III



I: Ar = Ph (а), 2-FC₆H₄ (б), 3-BrC₆H₄ (в), 3,4-Cl₂C₆H₃ (г); II: Alk = Me (а), Et (б); III: Alk = Me, Ar = Ph (а), 2-FC₆H₄ (б), 3-BrC₆H₄ (в), 3,4-Cl₂C₆H₃ (г); Alk = Et, Ar = Ph (д), 2-FC₆H₄ (е), 3-BrC₆H₄ (е), 3,4-Cl₂C₆H₃ (ж).

а-ж). До розчину 20 ммоль ізоціанату (I а-г) в 20 мл сухого дихлоретану додавали 20 ммоль естеру (II а,б) і нагрівали при кип'ятінні впродовж 3 год. Реакційну суміш охолоджували, розчинник відганяли, залишок кристалізували з етанолу.

Метил 3-феніл-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III а). Вихід 38 %, т.топл. 199—201 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1710, 1735, 1760 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.86 с (3H, CH₃O), 5.24 д (1H, C³H, J =1.5 Гц), 7.16–7.36 м (8H_{аром}), 7.55 д (1H_{аром}, J =4.5 Гц), 8.71 д (1H, NH, J =1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 52.69 (CH₃), 54.58 (C³), 116.85 (C⁴), 120.54, 120.95, 122.62, 124.37, 124.52, 126.35, 128.44, 128.92, 139.25 (C_{аром}), 140.42 (C^{4a}), 150.29 (C¹), 154.97 (C⁵), 165.99 (O–C=O).

Знайдено, %: С 65.39; Н 3.87; N 8.21. М⁺ 349.4. С₁₉H₁₄N₂O₅. Вирахувано, %: С 65.14; Н 4.03; N 8.00. М 350.32.

Метил 3-(2-фторофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III б). Вихід 43 %, т.топл. 201—203 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1740, 1765 (C=O), 3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.68 с (3H, CH₃O), 5.45 д (1H, C³H, J =1.5 Гц), 7.15–7.75 м (7H_{аром}), 8.03 д (1H_{аром}, J =7.2 Гц), 8.59 д (1H, NH, J =1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 50.38 (CH₃), 53.24 (C³), 116.30 (C⁴), 117.74, 119.37, 121.38, 123.15, 124.94, 125.14, 125.67, 128.81, 131.29 (C_{аром}), 140.85 (C^{4a}), 150.77 (C¹), 155.39 (C⁵), 159.90 д (F–C_{аром}, J =242 Гц), 166.21 (O–C=O).

Знайдено, %: С 62.31; Н 3.37; N 7.85. М⁺ 367.8. С₁₉H₁₃FN₂O₅. Вирахувано, %: С 61.96; Н 3.56; N 7.61. М 368.31.

Метил 3-(3-бромофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III в). Вихід 45 %, т.топл. 221—223 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1730, 1770 (C=O), 3245 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.36 с (3H, CH₃O), 5.21 д (1H, C³H, J =1.5 Гц), 7.19–7.53 м (7H_{аром}), 7.97 д (1H_{аром}, J =5.6 Гц), 8.09 д (1H, NH, J =1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 52.52 (CH₃), 60.34 (C³), 116.40 (C⁴), 121.53, 124.06, 124.40, 124.49, 125.17, 125.94, 126.05, 126.34, 129.46, 130.51, 130.96, 139.53 (C_{аром}), 140.35 (C^{4a}), 151.71 (C¹), 163.59 (C⁵), 167.97 (O–C=O).

Знайдено, %: С 53.41; Н 3.19; N 6.76. М⁺ 428.7. С₁₉H₁₃BrN₂O₅. Вирахувано, %: С 53.17; Н 3.05; N 6.53. М 429.22.

Метил 3-(3,4-дихлорофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III з). Вихід 39 %, т.топл. 174—176 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1710, 1735, 1760 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 3.37 с (3H, CH₃O), 5.20 д (1H, C³H, J =1.5 Гц), 7.17–7.92 м (9H_{аром}), 8.11 д (1H, NH, J =1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 50.38 (CH₃), 51.23 (C³), 115.31 (C⁴), 122.88, 122.93, 123.36, 123.41, 125.17, 126.13, 127.77, 129.34, 129.67, 129.86, 130.96, 136.82 (C_{аром}), 140.23 (C^{4a}), 150.49 (C¹), 162.39 (C⁵), 167.26 (O–C=O).

Знайдено, %: С 54.18; Н 3.05; N 6.72. М⁺ 418.6. С₁₉H₁₂Cl₂N₂O₅. Вирахувано, %: С 54.44; Н 2.89; N 6.68. М 419.21.

Етил 3-феніл-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III д). Вихід 44 %, т.топл. 194—195 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1735, 1760 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.19 т (3H, CH₃, J =6.8 Гц), 4.18 кв (2H,

CH₂, $J=6.8$ Гц), 5.26 д (1H, C³H, $J=1.5$ Гц), 7.16–7.39 м (8H_{аром}), 7.96 д (1H_{аром}, $J=5.2$ Гц), 8.69 д (1H, NH, $J=1.5$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 13.55 (CH₃), 54.78 (CH₂), 61.46 (C³), 116.85 (C⁴), 120.92, 121.09, 122.66, 123.77, 124.55, 126.36, 128.45, 128.88, 139.23 (C_{аром}), 140.38 (C^{4a}), 150.30 (C¹), 154.99 (C⁵), 165.35 (O–C=O).

Знайдено, %: С 66.14; Н 4.55; N 7.81. М⁺ 363.4. C₂₀H₁₆N₂O₅. Вирахувано, %: С 65.93; Н 4.43; N 7.69. М 364.35.

Етил 3-(2-фторофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III е). Вихід 38 %, т.топл. 192–194 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1715, 1740, 1765 (C=O), 3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.17 т (3H, CH₃, $J=6.8$ Гц), 4.16 кв (2H, CH₂, $J=6.8$ Гц), 5.48 д (1H, C³H, $J=1.5$ Гц), 7.16–7.41 м (7H_{аром}), 8.04 д (1H_{аром}, $J=6.0$ Гц), 8.61 д (1H, NH, $J=1.5$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 13.49 (CH₃), 50.00 (CH₂), 61.46 (C³), 115.88 (C⁴), 116.87, 119.40, 120.82, 122.67, 124.00, 124.38, 125.11, 126.65, 128.31, 130.76, 130.82 (C_{аром}), 140.29 (C^{4a}), 154.24 (C¹), 154.82 (C⁵), 159.44 д (F–C_{аром}, $J=245.0$ Гц), 165.00 (O–C=O).

Знайдено, %: С 62.57; Н 4.12; N 7.27. М⁺ 381.8. C₂₀H₁₅FN₂O₅. Вирахувано, %: С 62.83; Н 3.95; N 7.33. М 382.34.

Етил 3-(3-бромофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III є). Вихід 40 %, т.топл. 210–212 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1710, 1750, 1760 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.09 т (3H, CH₃, $J=7.2$ Гц), 3.86 кв (2H, CH₂, $J=7.2$ Гц), 5.20 д (1H, C³H, $J=1.5$ Гц), 7.19–7.96 м (8H_{аром}), 8.10 д (1H, NH, $J=1.5$ Гц).

Знайдено, %: С 54.38; Н 3.54; N 6.20. М⁺ 443.0. C₂₀H₁₅BrN₂O₅. Вирахувано, %: С 54.19; Н 3.41; N 6.32. М 443.24.

Етил 3-(3,4-дихлорофеніл)-1,5-діоксо-1,2,3,5-тетрагідропіримідо[6,1-с][1,4]бензоксазин-4-карбоксилат (III ж). Вихід 41 %, т.топл. 203–205

°С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1710, 1735, 1755 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.22 т (3H, CH₃, $J=6.9$ Гц), 3.82 кв (2H, CH₂, $J=6.9$ Гц), 5.24 д (1H, C³H, $J=1.5$ Гц), 7.19 м (3H_{аром}), 7.38 д (1H_{аром}, $J=7.6$ Гц), 7.56 с (1H_{аром}), 7.62 д (1H_{аром}, $J=7.2$ Гц), 7.95 д (1H_{аром}, $J=7.2$ Гц), 8.14 д (1H, NH, $J=1.5$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.ч.: 13.36 (CH₃), 49.49 (CH₂), 60.42 (C³), 116.41 (C⁴), 124.00, 124.05, 124.43, 124.49, 127.33, 127.94, 128.83, 129.05, 130.47, 130.66, 130.95, 137.97 (C_{аром}), 141.35 (C^{4a}), 151.67 (C¹), 163.55 (C⁵), 167.84 (O–C=O).

Знайдено, %: С 55.68; Н 3.09; N 6.29. М⁺ 433.0. C₂₀H₁₄Cl₂N₂O₅. Вирахувано, %: С 55.45; Н 3.26; N 6.47. М 433.24.

РЕЗЮМЕ. Розробтан метод синтеза функціональних производних піримідо[6,1-с][1,4]бензоксазина, оснований на циклоконденсації 1-хлорбензилизоксиданатів з алкіловими ефірами (2-оксо-4Н-бензо[1,4]-оксазиниліден)уксусної кислоти.

SUMMARY. The method of the synthesis of pyrimido[6,1-c][1,4]benzoxazine functionalized derivatives based on cyclocondensation of 1-chlorobenzylisocyanates with (2-oxo-4H-benzo[1,4]-oxazinyliден)acetic acid alkyl esters has been developed.

1. Вовк М.В., Сукач В.А. // Журн. орган. химии. -2005. -**41**, № 8. -С. 1261–1262.
2. Sukach V.A., Bol'but A.V., Sinitsa A.D., Vovk M.V. // Synlett. -2006. -№ 3. -Р. 357–358.
3. Danswan G.W., Hairsine P.W., Rowlands D.A. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. -1982. -Р. 1049–1058.
4. Kawahara N., Nakajima T., Itoh T. et al. // Chem. Pharm. Bull. -1984. -**32**, № 3. -Р. 1163–1169.
5. Алиев З.Г., Красных О.П., Масливец А.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1999. -**3**. -С. 614–617.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М.: Новая волна, 2000. -Т. 2. -С. 295.
7. Vovk M.V., Lebed' P.S., Cherneha A.N. // Thes. Int. Conf. "Chemistry of nitrogen containing heterocycles". -Kharkiv, Ukraine, Sept. 30–Oct. 3, 2003.

К.Г. Назаренко, Т.І. Швиденко, К.В. Швиденко

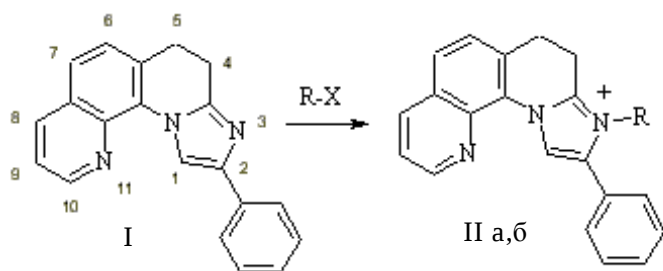
ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 4,5-ДИГІДРОІМІДАЗО[1,2-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛІНУ

Досліджено взаємодію похідних 4,5-дигідроімідазо[1,2-*a*][1,10]фенантроліну з рядом електрофільних агентів. Показано, що в залежності від природи реагента електрофільна атака може відбуватися по положенню 1-С гетероциклічної системи або по *para*-положенню фенільного замісника при 2-С.

Раніше [1] ми повідомляли про синтез похідних нової гетероциклічної системи — 4,5-дигідроімідазо[1,2-*a*][1,10]фенантроліну (I) — на основі реакції 1-фенацил-1,10-фенантролінієвих солей з ацетатом амонію або первинними амінами. Дана робота є продовженням цих досліджень і присвячена вивченню хімічних властивостей одержаних нами сполук цього ряду.

Відомо, що для конденсованих імідазолвмісних гетероциклів (імідазо[1,2-*a*]піридинів, імідазо[1,2-*a*]хінолінів та ін.) найбільш характерними є реакції з електрофілами, що відбуваються по положенням 5-С або 3-*N* імідазольного кільця [2—7]. Ми припустили, що за хімічними властивостями похідні 4,5-дигідроімідазо[1,2-*a*][1,10]фенантроліну будуть близькі до таких гетероциклічних систем, тому в першу чергу дослідили закономірності перебігу реакцій сполуки I з низкою електрофільних агентів.

Слід відзначити, що в молекулі I наявні два атоми азоту, по яким може відбуватися алкілювання — 3-*N* і 11-*N*. Однак при дії на сполуку I йодметаном і фенацилбромідом незалежно від співвідношення реагентів були виділені четвертинні солі — продукти моноалкілювання (II а,б):



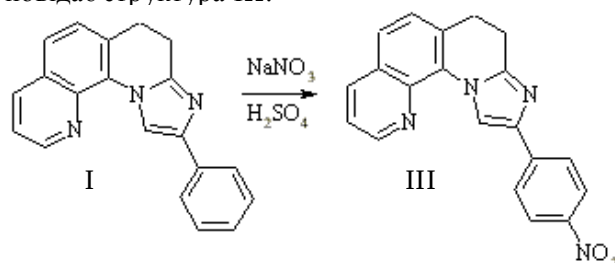
R = CH₃, X = I (а); R = CH₂COC₆H₄CH₃-4, X = Br (б).

Враховуючи значні просторові перешкоди для піридинієвого атома азоту 11-*N*, можна припустити, що алкілювання протікає по атому азоту 3-*N*, а четвертинним солям відповідає структура II а,б.

Це підтверджується порівнянням спектрів ЯМР ¹H сполук II, вихідної основи I, а також четвертинних солей, описаних нами в попередній роботі [1]. Так, в спектрах сполук II спостерігається значне зміщення в слабке поле сигналів метиленових груп (відповідно 3.54 і 3.20 м.ч.), а також 1-Н імідазолу (відповідно 9.55 і 9.28 м.ч.). Подібну картину можна спостерігати і в спектрах 3-арилзаміщених четвертинних солей [1].

При дослідженні реакцій електрофільного заміщення по атому вуглецю для сполук I нами було знайдено, що в залежності від природи електрофілу атака може відбуватися по положенню 1-С системи 4,5-дигідроімідазо[1,2-*a*][1,10]фенантроліну або по *para*-положенню фенільного замісника.

Так, обробка сполуки I сумішшю нітрату натрію і концентрованої сірчаної кислоти приводить до утворення продукту мононітрування, якому відповідає структура III:

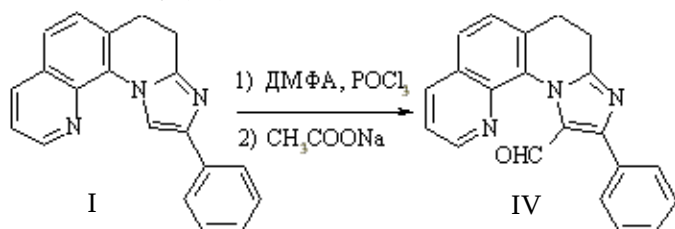


Такий напрямок проходження реакції можна пояснити, з одного боку, просторовими перешкодами, викликаними фенантроліновим ядром, а з іншого, утворенням солей за рахунок протонування імідазольного ядра, що приводить до його дезактивації.

Спектр ЯМР ¹H сполуки III містить сигнал 1-Н при 9.55 м.ч., тоді як у вихідній сполуці він знаходиться в сильнішому полі (при 9.28 м.д.). На присутність у молекулі *para*-заміщеного бензольного кільця вказують два дублети при 8.11 і 8.25 м.ч. (J=8.4 Гц). Ці дані свідчать про те, що нітрування сполуки I відбувається по

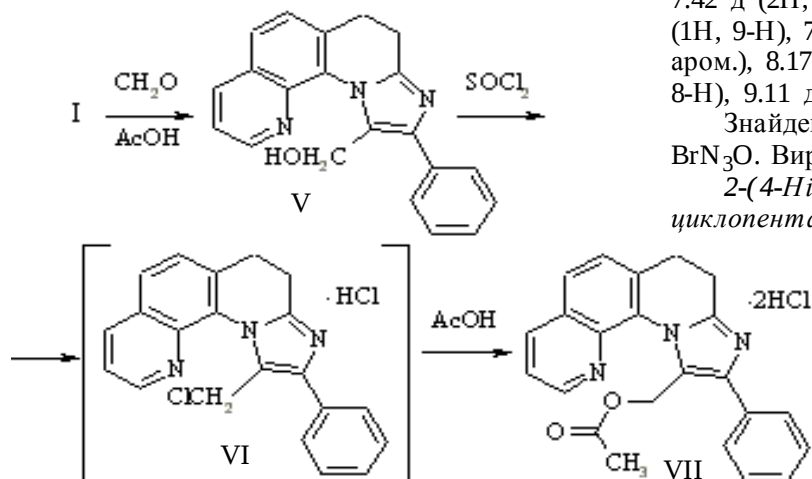
пара-положенню фенольного замісника при 2-С.

На відміну від нітрування формілування за Вільсмайером проходить по положенню 1 з утворенням альдегіду (IV) з майже кількісним виходом:



У спектрі ЯМР ^1H сполуки IV відсутній сигнал 1-Н, а протону карбонільної групи відповідає синглет при 9.43 м.ч. Важливо також відзначити, що в ІЧ-спектрі сполуки IV смуга $\nu_{\text{C=O}}$ сильно зміщена в короткохвильову область і знаходиться при 1610 см^{-1} .

Оксиметилування системи 4,5-дигідроімідазо[1,2-а][1,10]фенантроліну теж відбувається по імідазольному циклу з утворенням 1-гідроксиметиленової похідної (V). Про це свідчить відсутність сигналу 1-Н у спектрі ЯМР ^1H гідрохлориду цієї сполуки, а також наявність синглету при 4.76 м.ч., який відповідає CH_2 -групі гідроксиметиленового залишку. Сполука V при дії надлишку хлористого тіонілу на холоді перетворюється в хлорметиленову похідну VI. Остання не була виділена в аналітично чистому вигляді, оскільки висока рухливість атома хлору приводить до його заміщення на ацетокси-групу вже за кімнатної температури при розчиненні в оцтовій кислоті:



Будова ацетокси-похідної (VII) підтверджена як спектрами ЯМР ^1H , так і даними елементного

аналізу. В спектрі ЯМР ^1H сполуки VII міститься сигнал метильної групи при 1.90 м.ч., а також CH_2 -групи в області 6.69 м.ч.

Контроль за ходом реакцій і чистотою продуктів здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 в етанолі або системі етил-ацетат—гексан (1:1). Спектри ЯМР ^1H синтезованих сполук зареєстровані на спектрометрі Varian VXR-300 в $\text{DMSO-}d_6$ внутрішній стандарт — ТМС. ІЧ-спектри зняті на приладі Perkin Elmer Spectrum BX-1000 у таблетках KBr.

2-Феніл-3-метил-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрений йодид II а. Кип'ятили 1.5 г (0.005 моль) сполуки I і 0.47 мл (0.0075 моль) йодметану в ацетоні зі зворотним холодильником протягом 3—4 год. Реакційну суміш охолоджували, кристали, що випали, відфільтровували, промивали ацетоном. Вихід 1.1 г (50 %), т.топл. $248\text{—}249\text{ }^\circ\text{C}$ (із суміші етанол—ацетон). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO-}d_6$): 3.44 т (2Н, 5- CH_2), 3.54 т (2Н, 4- CH_2), 3.87 с (3Н, CH_3), 7.65 м (2Н, Ph), 7.71 м (3Н, Ph), 7.73 к (1Н, 9-Н), 7.80 д (1Н, $J=8.1$, 6-Н), 8.13 д (1Н, $J=8.1$, 7-Н), 8.58 д (1Н, $J=8.1$, 8-Н), 9.08 д (1Н, $J=3.9$, 10-Н), 9.47 с (1Н, 1-Н).

Знайдено, %: С 57.31; І 29.02; N 9.63. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{IN}_3$. Вирахувано, %: С 57.42; І 28.89; N 9.57.

Аналогічно одержували **2-(2-феніл-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрений-3)-1-п-толіл-етанон II б.** Вихід 67 %, т.топл. $253\text{—}254\text{ }^\circ\text{C}$ (із суміші етилацетат—етанол). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO-}d_6$): 2.42 с (3Н, CH_3), 3.42 т (2Н, 5- CH_2), 3.50 т (2Н, 4- CH_2), 6.15 с (2Н, CH_2), 7.42 д (2Н, $J=8.1$, аром.), 7.55 м (5Н, Ph), 7.75 к (1Н, 9-Н), 7.81 д (1Н, $J=8.1$, 6-Н), 7.98 (2Н, $J=8.1$, аром.), 8.17 д (1Н, $J=8.1$, 7-Н), 8.62 д (1Н, $J=8.1$, 8-Н), 9.11 д (1Н, $J=3.9$, 10-Н), 9.55 с (1Н, 1-Н).

Знайдено, %: С 68.31; Br 15.38; N 8.10. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 68.23; Br 15.68; N 8.23.

2-(4-Нітрофеніл)-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрений III. До розчину 1 г (0.0034 моль) сполуки I в 10 мл концентрованої H_2SO_4 при $0\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішуваних порціями додавали 0.4 г (0.0047 моль) NaNO_3 . Одержану суміш перемішували ще 2 год за кімнатної температури, виливали в 150 мл води, осад, що випав, відфільтровували, промивали водою, висушували. До одержаних кристалів додавали ДМФА

до напіврозчинення, потім 10 мл триетиламіну і 150 мл води. Кристали, що випали, відфільтрову-

вали, промивали водою, висушували. Вихід 1 г (87 %), т.топл. 256—257 °С (із ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO}-d_6$): 3.19 д (4Н, 4- CH_2 , 5- CH_2), 7.65 к (1Н, $J=4.5$, 9-Н), 7.69 д (1Н, 6-Н), 7.92 д (1Н, 7-Н), 8.11 д (2Н, $J=8.4$, аром.), 8.25 д (2Н, $J=8.4$, аром.), 8.47 д (1Н, 8-Н), 9.08 д (1Н, 10-Н), 9.55 с (1Н, 1-Н).

Знайдено, %: С 70.28; Н 4.03; N 16.51. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 70.17; Н 4.12; N 16.36.

2-Феніл-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрин-1-карбальдегід IV. До розчину 1 г (0.0034 моль) сполуки I в 20 мл ДМФА (безв.) при 0 °С і перемішуванні по краплям додавали 0.62 мл (0.0068 моль) POCl_3 . Одержаний розчин нагрівали при 60—70 °С протягом 1—2 год, потім обережно порціями при охолодженні виливали в насичений водний розчин CH_3COONa . Осад, що випав, відфільтровували, промивали водою, висушували. Вихід 0.99 г (92 %), т.топл. 242—243 °С (із суміші етанол—ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO}-d_6$): 3.24 уш.с (4Н, 4- CH_2 , 5- CH_2), 7.34 т (1Н, Ph), 7.48 т (2Н, Ph), 7.65 к (1Н, $J=4.5$, 9-Н), 7.71 д (1Н, $J=8.1$, 6-Н), 7.93 д (1Н, 7-Н), 7.95 д (2Н, Ph), 8.50 д (1Н, $J=8.4$, 8-Н), 9.09 д (1Н, $J=5.4$, 10-Н), 9.43 с (1Н, CHO).

Знайдено, %: С 77.38; Н 4.52; N 13.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 77.52; Н 4.65; N 12.91.

(2-Феніл-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрин-1)-метанол V. Розчин 1 г (0.0034 моль) сполуки I і 0.6 мл (0.0068 моль) 37 %-го формаліну в 20 мл крижаної оцтової кислоти нагрівали на водяній бані до 60 °С протягом 0.5 год. Продовжували нагрівати при 60 °С ще 4 год. Охолоджували, осад, що випав, відфільтровували. Для здійснення перекристалізації одержані кристали розчиняли в 30 мл крижаної оцтової кислоти і додавали 5 мл концентрованої HCl . Осад (2-феніл-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрин-1)-метанол гідрохлориду відфільтровували, промивали оцтовою кислотою, потім водою і висушували. Вихід 1.2 г (96 %), т.топл. 231—232 °С (із 2-пропанолу). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO}-d_6$): 3.30 уш.с (4Н, 4- CH_2 , 5- CH_2), 4.10 уш.с (1Н, OH), 4.76 с (2Н, CH_2), 7.52 т (1Н, Ph), 7.61 т (2Н, Ph), 7.73 к (1Н, $J=4.5$, 9-Н), 7.83 д (1Н, $J=8.1$, 6-Н), 7.91 д (2Н, Ph), 8.13 д (1Н, $J=8.1$, 7-Н), 8.58 д (1Н, $J=8.4$, 8-Н), 9.08 д (1Н, $J=4.5$, 10-Н).

Знайдено, %: С 69.10; Cl 9.53; N 11.62. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$

ClN_3O . Вирахувано, %: С 69.32; Cl 9.76; N 11.55.

Метилловий естер оцтової кислоти (2-феніл-4,5-дигідро-3,11,11с-триаза-циклопента[с]фенантрин-1) дигідрохлорид VII. До розчину 1 г (0.003 моль) сполуки V у 30 мл хлороформу (безв.) при інтенсивному перемішуванні по краплям додавали 0.4 мл (0.005 моль) тіонілхлориду (перег.). Осад, що випав, відфільтровували, промивали хлороформом, висушували і розчиняли в 30 мл крижаної оцтової кислоти. Через 10 хв починали випадати кристали, які відфільтровували, промивали оцтовою кислотою. Вихід 1 г (75 %), т.топл. 208—209 °С (із AcOH). Спектр ЯМР ^1H (м.ч., $\text{DMSO}-d_6$): 1.90 с (3Н, CH_3), 3.35 т (2Н, $J=6.0$, 5- CH_2), 3.49 т (2Н, $J=6.0$, 4- CH_2), 6.69 с (2Н, CH_2), 7.37 т (1Н, $J=8.1$, Ph), 7.51 т (2Н, $J=7.8$, Ph), 7.82 д (2Н, $J=7.8$, Ph), 8.03 д (1Н, $J=8.4$, 6-Н), 8.24 д (1Н, $J=8.4$, 7-Н), 8.29 т (1Н, 9-Н), 9.32 д (1Н, $J=8.4$, 8-Н), 9.62 д (1Н, $J=5.7$, 10-Н).

Знайдено, %: С 62.59; Cl 16.17; N 9.32. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 62.45; Cl 16.03; N 9.50.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие производных 4,5-дигидроимидазо[1,2-*a*][1,10]фенантролина с рядом электрофильных агентов. Показано, что в зависимости от природы реагента электрофильная атака может происходить по положению 1-С гетероциклической системы или по *пара*-положению фенильного заместителя при 2-С.

SUMMARY. The interaction of 4,5-dihydro-3,11,11c-triaza-cyclopenta[с]phenanthrene derivatives with variety of electrophiles was investigated. It was shown that electrophilic attack can occur either on 1-C of heterocyclic system or on *p*-position of phenylic substituent about 2-C depending on reagent nature.

1. Назаренко К.Г., Широкая Т.И., Швиденко К.В. // Химия гетероцикл. соединений. -2007. -№ 5. -С. 790—792.
2. Kickofen B. // Chem. Ber. -1955. -**88**. -Р. 1114—1116.
3. Krohnke F., Zecher W. // Ibid. -1962. -**95**. -Р. 1128.
4. Ronald F., Cookson D.P., Nowotnik R.T. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1976. -№ 2. -Р. 201—204.
5. Pat. 1,488,412. Brit. -Publ. 12.10.1977. -С. А. -1978. -Vol. 88. -Р. 121177.
6. Pat. 2,593,179. Fr. -Publ. 24.07.1987. -С. А. -1988. -Vol. 109. 73430u.
7. Pat. 231,138. Eur. -Publ. 05.08.1987. -С. А. -1988. -Vol. 109. -Р. 129002a.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ
Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшла 23.06.2009

УДК 546.2

В.В. Бойко, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ *

Зроблено огляд науково-технічної літератури, що спрямований на визначення принципів та особливостей синтезу різних типів молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП). Детально висвітлено умови одержання МІП при полімеризації в масі і наведено приклади синтезу МІП іншими способами — суспензійною, дисперсійною, преципітаційною полімеризацією тощо.

Аналіз публікацій за останні десять років показує, що новий напрям у полімерному матеріалознавстві, пов'язаний із синтезом та дослідженням молекулярно-імпринтованих полімерів, здатних до молекулярного розпізнавання, викликає великий інтерес з боку вчених у всьому світі, про що свідчить значна кількість оглядових статей [1—11]. Цьому сприяють надзвичайно широкі можливості використання цих функціональних матеріалів з урахуванням сучасних вимог та технологій у багатьох прикладних галузях, зокрема, у селективному розділенні структурно подібних органічних сполук, включаючи енантиомери [12—16]; твердофазній екстракції органічних молекул з розчинів та біологічних рідин [17—25], капілярній електрохроматографії та капілярному електрофорезі [12, 13, 26], селективному зв'язуванні та визначенні різних речовин за допомогою хімічних та біохімічних сенсорів [1, 27—42], в імуноаналізі [43, 44], в якості каталізаторів [45, 46]. Прогресивним напрямом, в якому реалізується ефект молекулярного розпізнавання, є використання молекул як функціональних одиниць [47], на базі яких створюються молекулярні пристрої (в тому числі, що запам'ятовують) [47—49], молекулярні механізми [50—52], молекулярні калькулятори [53] тощо. Надзвичайна привабливість МІП для практичного використання обумовлена їх властивостями, які порівняні з природними рецепторами (афінність та селективність), а також простотою одержання і високою стабільністю.

Раніше в огляді [54], присвяченому МІП, нами були узагальнені основні типи цих полімер-

них матеріалів та підходи до їх синтезу, а також наведені приклади їх практичного використання з точки зору моніторингу навколишнього середовища.

Метою даного огляду є систематизація науково-технічної літератури, що спрямована на визначення принципів та особливостей умов синтезу різних типів молекулярно-імпринтованих полімерів.

Синтетичні молекулярно-імпринтовані полімери (або полімери з молекулярними відбитками) одержують у результаті кополімеризації функціонального та зшиваючого мономерів у присутності молекул-шаблонів (темплатів). Найбільш широко використовують метод полімеризації у масі (bulk polymerization) [55—57]. Стандартний протокол одержання МІП цим методом включає декілька стадій. По-перше, процес починається з утворення предполімеризаційних комплексів між функціональним мономером та шаблоном і базується на нековалентній [58—60] або ковалентній взаємодії їх функціональних груп [55, 61—63]. У подальшому, при полімеризації з зшиваючим агентом ці предполімеризаційні комплекси фіксуються в певних позиціях жорсткої полімерної структури. Після видалення шаблону (шляхом екстракції органічним розчинником або хімічного руйнування зв'язків) у полімерній матриці залишаються порожнини — молекулярні відбитки, комплементарні шаблону за розміром, формою та розташуванням функціональних груп. Завдяки “молекулярній пам'яті”, що закладена в жорсткій полімерній матриці, ці ділянки МІП здатні до повторної високоспецифічної взаємодії з шаблоном.

* Роботу виконано в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології”.

Зупинимось на більш детальному огляді технологічних стадій одержання МІП методом полімеризації в масі.

Першою стадією є приготування реакційної суміші, компонентами якої є речовина, яка використовується як шаблон, функціональний мономер, зшиваючий агент, ініціатор полімеризації, а також необхідний для утворення пор розчинник. Важливим завданням на цьому етапі є правильний вибір шаблонної речовини, функціонального і зшиваючого мономерів, розчинника, а також співвідношення компонентів у суміші.

Основною вимогою до молекул-шаблонів, з точки зору сумісності з процесом синтезу МІП, є інертність у полімеризаційних умовах. Тобто молекула-шаблон не повинна мати у своєму складі реакційноздатні групи, які можуть безпосередньо брати участь в полімеризації або бути її інгібіторами (тіольні чи гідроксигрупи). Крім цього, речовина-темплат має бути стабільною в умовах синтезу (температура близько 70 °С, ультрафіолетове випромінювання). На даний момент імпринтинг невеликих органічних речовин, зокрема, лікарських сполук, пестицидів, амінокислот, стероїдів, пептидів, йонів деяких металів тощо достатньо широко описаний [64—68].

Вибір функціонального та зшиваючого мономерів є принциповим для ефективного формування великої кількості стійких предполімеризаційних комплексів і подальшого утворення молекулярних відбитків у полімерному матеріалі.

Функціональні мономери підбираються таким чином, щоб на стадії синтезу полімеру між ними та функціональними групами темплатної молекули відбувались взаємодії самих різних типів, тобто утворювались йон-йонні, йон-дипольні, диполь-дипольні, водневі або гідрофобні зв'язки. Як функціональні мономери використовуються акрилові та вінілбензойні кислоти, акриламідосульфокислоти, амінометакриламід, вінілпіридини, вінілімідазоли, акриламід, 4-вінілфенол, 4-етилстирол, N,N'-діетил-4-вінілбензамідін та інші.

При виборі функціонального мономеру враховують природу атомів чи груп, що входять до його складу і можливість утворення стійкого асоціата мономер—темплат за рахунок вищенаведених взаємодій. Як правило, при синтезі полімерів з молекулярними відбитками органічних сполук з основними групами (наприклад, триазинів) в якості функціонального мономеру використовують метакрилову кислоту (МАК) [69—73], а для

сполук, що містять кислотні групи (наприклад, 2,4-діхлор-феноксіцтова кислота та ін.) — 2-вінілпіридин (2-ВП) та акриламід [74—76]. В той же час у роботі [77] показано, що використання обох вищезазначених мономерів у мольному співвідношенні МАК:2-ВП = 1:1 при синтезі МІП у присутності шаблону — амінокислоти Вос-L-триптофана — приводить до одержання сорбенту, більш селективного по відношенню до Вос-L-триптофану, ніж при використанні тільки одного з мономерів (МАК або 2-ВП). Використання одержаного МІП показало його ефективність для хроматографічного розділення рацемату Вос-D,L-триптофана. Аналогічні результати було одержано, коли як шаблонну молекулу було взято данзил-L-фенілаланін. Автори роботи [77] вважають, що в даному випадку для утворення предполімеризаційного комплексу, який сприяє формуванню селективних центрів адсорбції, необхідна присутність у реакційній суміші обох мономерів: МАК — для зв'язування аміногруп та 2-ВП — для зв'язування СООН-груп амінокислоти. Для підтвердження цього припущення був проведений хроматографічний аналіз сорбентів, одержаних у присутності аналогів 2-ВП та МАК, які не здатні до полімеризації, а саме в присутності піридина та оцтової кислоти. В обох випадках спостерігалися низькі значення параметрів розділення рацематів у порівнянні з сорбентами, синтезованими з використанням обох функціональних мономерів водночас. Це свідчить про те, що в утворенні предполімеризаційного комплексу приймають участь фрагменти як МАК, так і 2-ВП.

При підборі пари функціональний мономер—шаблон треба враховувати декілька факторів. Так, просторова конфігурація шаблону повинна забезпечувати стеричну комплементарність, яка є достатньою для ефективної диференціації молекули-відбитка та її структурних аналогів при практичному використанні МІП [78].

Як показує аналіз літературних даних, при виборі пар мономер—шаблон перевагу віддають таким комбінаціям, для яких реалізується максимальне число комплементарних взаємодій, що забезпечують високу стійкість асоціату мономер—шаблон як до початку, так і під час процесу полімеризації [79]. Для підтвердження взаємодій між молекулами мономеру і темплату та розрахунку констант асоціації в роботах [80—83] запропоновано використовувати метод УФ-спектроскопії.

Встановлено [75, 84, 85], що на селективність

МІП впливає і співвідношення мономер—шаблон у реакційній суміші. Слід відзначити, що в більшості випадків ступінь асоціації вищезазначених функціональних мономерів з молекулами-шаблонами недостатня для утворення стабільних комплексів. Тому для зсуву рівноваги в бік комплексоутворення функціональні мономерні беруться, як правило, в 4-кратному надлишку до темплата [86, 87].

Ще одним важливим компонентом реакційної суміші при синтезі МІП є зшиваючий мономер, який забезпечує механічну стабільність полімерної матриці та “закріплює” просторову конфігурацію ділянок (сайтів) молекулярного розпізнавання. При виборі зшиваючого агента враховують його розчинність у предполімеризаційній суміші, а також природу функціонального мономера. Так, наприклад, при синтезі МІП на основі полістиролу як зшиваючі агенти частіше за все використовують ізомери дивінілбензолу [88], а при синтезі МІП на основі акрилової та метакрилової кислот — етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА) [3]. МІП, синтезовані за допомогою цього зшиваючого агента, відрізнялися не тільки специфічністю до молекулярного розпізнавання, але мали хорошу механічну і термічну стійкість та змочуваність, що особливо важливо для одержання полімерних шарів на підкладках. Як зшиваючі агенти використовуються також 2,6-біс-акрилідопіридин [89, 90], гліцерол діакрилати [91, 92], 1,4-фенілен-бісакриламід [93] та інші [6]. Як правило, зшиваючий агент беруть з 20-кратним надлишком по відношенню до функціонального мономера, а вміст його в реакційній суміші становить 70—90 % [94].

Більш детальна інформація щодо вибору природи та співвідношення компонентів реакційної суміші наведена в огляді [7].

На ефективність та селективність, а також на характеристики МІП — питому поверхню та розмір пор — впливає природа розчинника, який використовується при його синтезі. Вважається, що найбільш сприятливими розчинниками для молекулярного імпринтингу є розчинники з низькою діелектричною проникністю (толуол, діхлорметан, хлороформ) [95]. У цих розчинниках нековалентні взаємодії мономер—темплата виявляються більш сильними, ніж в полярних розчинниках, що в кінцевому підсумку призводить до одержання полімерів з кращими властивостями до молекулярного розпізнавання. В той же час в роботі [96] пока-

зано, що при використанні такого полярного розчинника, як ацетонітрил, були одержані високо-селективні по відношенню до хіральних похідних амінокислот молекулярно-імпринтовані полімери на основі акриламідів.

Пориста структура МІП досягається при введенні в реакційну суміш при полімеризації інертного розчинника (порогена), який добре розчиняє мономер, але практично не розчиняє кінцевий полімерний продукт [97].

Таким чином, правильний вибір реагентів реакційної суміші та їх концентрації дає змогу одержати стабільний предполімеризаційний комплекс, який в подальшому впливає на кількість і “якість” центрів молекулярного розпізнавання, що утворюються при молекулярному імпринтингу.

Другою стадією одержання МІП є процес полімеризації, що протікає за участю предполімеризаційного комплексу, зшиваючого агента та інших компонентів суміші. Як правило, це вільнорадикальна полімеризація, що широко використовується в багатотонажному виробництві пластмас. Цей вибір зумовлений можливістю конверсії різноманітних вінілових мономерів (метилметакрилату, стирола, етилену тощо), їх комерційною доступністю та дешевизною, відсутністю спеціальних вимог щодо чистоти реагентів, відносно м'якими умовами реакції [98]. У зв'язку з тим, що вільнорадикальна полімеризація інгібуюється в присутності кисню, імпринтингу передують видалення останнього шляхом продування реакційної суміші інертним газом (азотом або аргоном) на протязі 10—15 хв або ультразвуковою обробкою.

Реакція полімеризації складається з трьох етапів — ініціювання, росту полімерних ланцюгів та їх обриву (термінації). Полімеризація може ініціюватись або нагріванням реакційної суміші до 50—60 °С, або ультрафіолетовим випромінюванням. Джерелом вільних радикалів для полімеризації можуть виступати різноманітні ініціатори, наприклад, бензоїлпероксид, азо-біс-діметилвалеронітрил та ін. [9, 72, 75, 99]. Мольне співвідношення ініціатор—мономер, як правило, не перевищує значення 0.01 [87]. Найбільш ефективним ініціатором є азо-біс-ізобутіронітрил, який при нагріванні реакційної суміші до 60 °С або при фотолізі (під дією ультрафіолетового випромінювання) гомолітично розщеплюється на дві молекули ізобутіронітрилу з виділенням молекули азоту та радикалів, здатних ініціювати процес полімеризації.

Стадія росту ланцюгів, зазвичай, набагато швид-

ша, ніж ініціювання — від початку росту нового полімерного ланцюга до утворення високомолекулярної сполуки і наступної термінації проходить всього декілька секунд. Це означає, що високомолекулярний продукт є присутнім у реакційній суміші навіть тоді, коли витрачена кількість мономера мінімальна. На етапі термінації полімеризаційна суміш витримується, як правило, при температурі 60 °C на протязі 24 год.

Оптимальні умови полімеризації можуть відрізнятися від умов, які сприятливі для утворення предполімеризаційного комплексу. Наприклад, якщо комплекс функціональний мономер—темплат утворюється тільки за рахунок електростатичних взаємодій або водневих зв'язків, підвищення температури є небажаним, тому що послаблює ці взаємодії. В деяких роботах відмічається, що синтез МІП можна проводити і при низьких температурах (від 15 до –20 °C), ініціюючи реакцію полімеризації УФ-випромінюванням (365 нм) [99—102]. При цьому вдається одержувати МІП, які мають кращі властивості до молекулярного розпізнавання, тому що комплекс мономер—темплат у предполімеризаційній суміші при низьких температурах є більш стійким.

У результаті полімеризації одержують, як правило, жорсткий пористий полімерний моноліт. Оскільки МІП частіше за все використовуються у вигляді порошку з частками мікронного розміру, цей моноліт механічно розмелюють, при цьому утворюються неоднорідні частки. Гомогенізація за розміром здійснюється шляхом багаторазового просіювання крізь сито із заданим діаметром пор з подальшою седиментацією. В ході цих процедур втрачає полімерний матеріал можуть складати від 50 до 75 % [103]. Розмір часток МІП для використання в хроматографії становить 25—50 мкм у діаметрі, для аналітичних визначень беруться частки діаметром приблизно 25 мкм [97,104].

Кінцева стадія одержання МІП пов'язана зі звільненням молекулярних відбитків від шаблонних молекул. Спосіб видалення шаблону залежить від природи його зв'язків з функціональним мономером. При ковалентному імпринтингу проводиться хімічне руйнування зв'язків, при нековалентному — багаторазова екстракція сумішшю органічних розчинників (як правило, послідовно метанол—оцтова кислота—метанол). У роботі [105] автори запропонували декілька ефективних методик видалення шаблону, зокрема, використовували

ли при екстракції ультразвукову та мікрохвильову обробку; здійснювали екстракцію надкритичним CO₂, який містив як додаток органічний розчинник; застосовували для відмивання полімеру безводну мурашину, оцтову або трифтороцтову кислоту. Встановлено, що в загальному випадку в процесі екстракції доцільно брати розчинник, який використовували під час синтезу. Висушені під вакуумом частки МІП зберігаються довгий час без втрати їх функціональних властивостей.

Крім полімеризації, в масі існує інший спосіб синтезу МІП — суспензійна полімеризація. В цьому випадку як дисперсійна фаза використовуються рідкі перфторвуглеці [106—109], що практично не змішуються з будь-якими органічними речовинами, завдяки чому є інертним середовищем для полімеризації. Спеціальні полімерні стабілізатори (ПАР) дозволяють одержувати стійкі емульсії компонентів імпринтингу — функціональних мономерів, шаблонів, зшиваючих агентів та розчинників-порогенів. Результатом полімеризації є утворення сферичних полімерних часток, діаметр яких варіюється від 5 до 50 мкм у залежності від умов утворення емульсії та кількості стабілізатора. У таких частинок доступність ділянок молекулярного розпізнавання набагато вища, ніж у традиційно механічно розмелених МІП, що прискорює масоперенесення та зв'язування полімеру з шаблоном. Між тим, при суспензійній полімеризації формуються непористі МІП, що мають невелику кількість доступних для розпізнавання сайтів.

Для одержання молекулярно-імпринтованих полімерів можна використовувати також і дисперсійну полімеризацію [110]. Її відмінність заключається в тому, що процес полімеризації починається в гомогенному середовищі, яке містить всі компоненти реакційної суміші (мономери, ініціатор, розчинники) та поверхнево-активні речовини. З часом полімеризаційна матриця росте, стає нерозчинною, і таким чином утворюються сферичні частки МІП з діаметром від декількох нанометрів до 10 мкм.

Розповсюджений спосіб одержання часток МІП з діаметром від 2 до 50 мкм — двоступеневе набухання у воді, який дає змогу точно контролювати розмір часток [111]. За цим способом спочатку формуються невеликі “затравочні” монодисперсні частки, які згодом набухають та агрегуються з краплями мікроемульсії, що містить додаткові мономери. Набухання проходить в два етапи: на першому діє активуючий розчинник (як правило, дибу-

тилфталат) та ініціатор полімеризації, а на другому — мономер. При досягненні заданого розміру набухлі частки полімеризуються. У такий спосіб були одержані полімерні частки, імпринтовані діамінонафталіном [112], пропранолом [113], естрадіолом [114].

Відомий ще один спосіб одержання МІП, так звана преципітаційна полімеризація, коли об'єм розчинника більший, ніж це необхідно для утворення макропористого полімеру [115—118]. В цих умовах первинно сформовані частки полімеру залишаються в неагрегованому стані і їх можна виділити у вигляді мікрогелевого порошку. Цим методом були синтезовані однорідні мікро- та наносферичні частки, які в подальшому були використані для аналізу теофіліну, естрадіолу, кофеїну та інших речовин. Перевагою преципітаційної полімеризації у порівнянні з полімеризацією в масі є вилучення з технологічного процесу таких процедур, як механічне подрібнення, просіювання та багаторазова седиментація, що значно підвищує вихід МІП [118], а також невеликий проміжок часу, необхідний для повторного зв'язування з шаблоном.

Отже, методи одержання полімерів для молекулярного розпізнавання достатньо добре розроблені. Між тим, деякі недоліки цих матеріалів, а саме здатність до набухання, недостатня проникність аналітів у полімерну матрицю тощо, дещо обмежують їх використання. Ці обмеження значною мірою можна подолати шляхом закріплення тонкого шару полімеру на поверхні силікагелю або в його порах. Міцне зв'язування досягається за рахунок попереднього хімічного закріплення на поверхні силікагелю функціональних груп, які здатні в подальшому вступати в реакцію полімеризації. Даний метод було використано при одержанні сорбенту для хроматографічного визначення імідазолу [119]. Для цього спочатку закріплювали на поверхні силікагелю метакрилатні групи за допомогою 3-(тримето-кисиліл)пропіл-метакрилату, після чого додавали діметакрилат етиленгліколю, *N*-(4-вінілфеніл)імінодіацетат міді та один з молекулярних шаблонів імідазольного ряду (1,4- та 1,3-біс(імідазол-1-ілметил)бензол або 4,4-біс(імідазол-1-ілметил)біфеніл) та полімеризували в присутності ініціатора азо-біс-ізобутіро-нітрилу. Одержаний матеріал пакували в колонки для високоефективної рідинної хроматографії та використовували для хроматографічного аналізу імідазолу або молекул-шаблонів, замінюючи в ньому йони міді на йони цинка.

Відомий також імпринтинг на поверхні пористих кварцевих частинок, золота, скла та інших матеріалів [120—124].

Тонкі полімерні шари можна сформувати декількома способами, включаючи нанесення шарів за допомогою центрифугування та напилення. Одним із способів одержання молекулярних відбитків на поверхні є літографія [125, 126]. На поверхні електродів МІП можуть бути синтезовані електрополімеризацією [29, 127], адсорбовані хімічно [128] або фізично [129] за участю ініціаторів полімеризації, а також іммобілізовані хімічно на непровідних поверхнях [130, 131]. Нещодавно розроблений новий метод одержання композитних мембран з молекулярними відбитками, який полягає в попередньому синтезі МІП-шару в розчині з наступним нанесенням його на поверхню пористої полімерної підкладки [132—134]. Головна перевага запропонованого способу полягає в можливості нанесення тонкого селективного шару на поверхню практично будь-якої пористої полімерної підкладки.

Методологія одержання різних типів імпринтованих полімерів, в тому числі нано- та мікросферичних частинок, полімерних шарів та поверхневих відбитків детально описана в огляді [135].

Також слід відзначити, що останнім часом для дизайну молекулярно-імпринтованих полімерів все частіше використовують комбінаторні методи, які дозволяють швидко оптимізувати склад реакційної суміші та технологічні параметри синтезу [136—140]. Ці методи можуть використовуватися як для підбору оптимального рецептора (функціонального мономера) до даного ліганду (шаблонної речовини) шляхом створення бібліотеки МІП, так і для скринінгу (сортуння) за допомогою визначеного МІП ряду структурно близьких сполук, розділення яких іншими методами утруднено. Так, для визначення оптимального типу МІП по відношенню до атразину і аметрину було синтезовано ряд полімерів, імпринтованих цими шаблонами, які різнились за хімічним складом та мольним співвідношенням мономерів, та була створена бібліотека МІП [136, 141]. Виявилось, що найбільш ефективні рецептори для атразину та аметрину одержують, використовуючи як функціональні мономер, відповідно, метакрилову та трифторметакрилову кислоти. Аналогічні результати були одержані при розробці атразин-специфічних МІП-мембран із застосуванням методу молекулярного імпринтингу в комбінації з методом ком-

п'ютерного моделювання [142]. Аналіз даних комп'ютерного моделювання дозволив ідентифікувати метакрилову та ітаконову кислоти, а також акриламід як оптимальні функціональні мономери для атразину.

Подібний підхід використовувався і для скринінгу імпринтованих тербутилазіном полімерів, синтезованих на основі різних мономерів [137]. У роботі [143] був проведений скринінг комбінаторної бібліотеки стероїдних гормонів з використанням полімерів, імпринтованих кортикостероном та 11- α -гідроксипрогестероном. А в роботах [144] та [145] комбінаторні методи використовувались для визначення оптимальних МІП, відповідно, для пеніциліну та бісфенолу А. Використання в галузі імпринтингу комбінаторних методів присвячений огляд [146].

Окремо можна виділити МІП на основі циклічного олігосахариду, яким є циклодекстрин (ЦД). Для цього типу МІП функцію мономеру виконують молекули ЦД, які здатні утворювати комплекси включення типу "гість-хазяїн" з різними органічними сполуками. Загалом, можна виділити декілька методів синтезу таких МІП. Найбільш поширеним є синтез з використанням діізоціанатів [147—151] як зшиваючих реагентів. На першій стадії, як і при синтезі інших МІП, утворюється комплекс між ЦД та молекулою-шаблоном у співвідношенні 3:1 або 2:1. Після чого проводиться зшивка толуїлен-, гексаметилен- або дифенілметандіізоціантом, які беруться в мольному надлишку, як правило 4–6-кратному. Цим методом були синтезовані МІП для 4,4'-(1,4-фенілєндіізопропілідєн)бісфенолу, *N*-феніл-1-нафтиламіну, холестерину, білірубину. Другий метод полягає у використанні попередньо синтезованого похідного циклодекстрину з акрилатними або метакрилатними групами [152—154]. Потім зшиті полімери одержували за рахунок його радикальної кополімеризації з метилен-біс-акриламідом (МБАА), при цьому як шаблони використовували ванкоміцин, цефазолін та деякі олігопептиди [153], лізоцим [154].

Для одержання МІП на основі ЦД застосовували також метод, який базується на його прищепленні на силікагель [155] або полігліцидилметакрилат (ПГДМА) [156], що містили метакрилатні групи. Для полімеризації використовували акриламід (АА) та ЕГДМА або МБАА як зшиваючі агенти. У такий спосіб було одержано МІП з використанням триптофану (молекула—шаб-

лон), а співвідношення ЦД : шаблон : АА : МБАА становило 1:1:4:8,8 відповідно. Показано, що сорбційні властивості зразків є найкращими, якщо з циклодекстриновим похідним кополімеризується акриламід. За допомогою високоефективної рідинної хроматографії визначено, що одержаний МІП селективно відділяв триптофан від інших амінокислот та розділяв його енантіомери. Аналогічно, але з використанням ПГДМА, було одержано МІП для урсолової кислоти та продемонстровано його ефективність при розділенні з олеанолевою кислотою. Як і для попереднього МІП, ефективним є використання двох мономерів — ЦД та АА, що пов'язано з утворенням комплексів як за рахунок гідрофобної взаємодії з порожниною ЦД, так і водневих зв'язків з функціональними групами АА. Для МІП, одержаних цим методом, на відміну від інших МІП, характерним є наявність двох центрів з високою та низькою зв'язуючою здатністю по відношенню до шаблону. Для цих центрів за методом Скатчарда розраховували рівноважну константу дисоціації та максимальну сорбційну ємність.

У роботі [157] здійснювали синтез МІП для креатиніну з використанням ЦД та епіхлоргідрину (ЕГ), який використовувався для зшивки. Авторами показано, що найбільш вдалим є співвідношення ЦД : шаблон = 3:2, і ЦД : ЕГ = 1:10 і досліджено розділення креатиніну від таких його структурних аналогів, як креатин, *N*-гідроксисукцинімід та 2-піролідон.

Перевагами підходу з використанням акрилатів та метакрилатів ЦД є те, що реакції проводяться у водному середовищі, без використання органічних розчинників, що є сприятливим також і для утворення більш стійких комплексів з молекулою-шаблоном.

Таким чином, представлений нами огляд літератури стосовно особливостей синтезу молекулярно-імпринтованих полімерних матеріалів дозволяє констатувати, що цей напрямок сучасної хімії динамічно розвивається і має великі перспективи для вирішення різноманітних прикладних задач.

РЕЗЮМЕ. Проведен обзор научно-технической литературы, направленный на определение принципов и особенностей синтеза различных типов молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). Детально проанализированы условия получения МИП при полимеризации в массе и приведены примеры синтеза МИП другими способами — суспензионной, дисперсионной, преципитационной полимеризацией.

SUMMARY. The review presented is dealing with defining of principles and synthesis peculiarities of a different types of molecularly imprinted polymers (MIPs). The main accent is placed on the preparing MIPs, involving bulk polymerization alongside with suspension, dispersion and precipitation polymerization as well.

- Haupt K., Mosbach K. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 2495—2504.
- Piletsky S.A., Aloccock S., Turner A.P.F. // Trends in Biotechnology. -2001. -**19**. -P. 3—11.
- Molecularly Imprinted Polymers — man-Made Mimics of Antibodies and their Application in Analytical Chemistry / Ed. Sellegren B. -Amsterdam: Elsevier, 2001.
- Turiel E., Martin- Esteban A. // Anal. Bioanal. Chem. -2004. -**378**. -P. 1876—1886.
- Ye I., Haupt K. // Ibid. -2004. -**378**. -P. 1876—1886.
- Mayes A.G., Whitcombe M.J. // Adv. Drug Delivery Rev. -2005. -**57**, № 12. -P. 1742—1778.
- Spivak D.A. // Ibid. -2005. -**57**, № 12. -P. 1779—1794.
- Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Успехи химии. -2006. -**75**, № 10. -С. 998—1017.
- Hongyuan Yan, Kyung Ho Row // Int. J. Mol. Sci. -2006. -**7**. -P. 155—178.
- Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биол. химии. -2006. -**46**. -С. 149—192.
- Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I. et. al. // J. Mol. Recognit. -2006. -**19**. -P. 106—180.
- Kempe M., Mosbach K. // J. Chromatogr. Pt A. -1995. -**694**. -P. 3—13.
- Yu C., Ramström O., Mosbach K. // Anal. Lett. -1997. -**30**. -P. 2123—2140.
- Takeuchi T., Haginaka J. // J. Chromatogr. Pt B. -1999. -**728**. -P. 1—20.
- Remcho V.T., Tan Z.J. // Anal.Chem. -1999. -**71**. -P. 248 A—255 A.
- Suedee R., Songkram C., Petmoreekul A. // J. Pharm. Biomed. Anal. -1999. -**19**. -P. 519—527.
- Ferrer I., Barcelo D. // Trends Anal.Chem. -1999. -**18**. -P. 180—192.
- Sellergren B. // J. Membran Sci. -1999. -**157**, № 2. -P. 263—278.
- Andersson L.I. // J. Chromatogr. Pt B. -2000. -**739**. -P. 163—173.
- Andersson L.I. // Bioseparation. -2002. -**10**. -P. 229—236.
- Caro E., Masque N., Marce R.M. et. al. // J. Chromatogr. Pt A. -2002. -**963**. -P. 169—178.
- Дмитренко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 9. -С. 902—912.
- Wang D., Seung Pyo Hong, Kyung Ho Row // Korean J. Chem. Eng. -2004. -**21**, № 4. -P. 853—857.
- Дмитренко С.Г., Ирха В.В., Дуйсенбаева Т.Б. и др. // Журн. аналит. химии. -2006. -**61**, № 1. -С. 18—23.
- Widstrand C., Boyd B., Billing J., Rees A. // Amer. Laboratory. -2007. -№ 10. -P. 25, 26.
- Jing Tao, Gao Xiao Dan, Wang Peng et al. // Chin. Chem. Lett. -2007. -**18**, №12. -P. 1535—1538.
- Schweitz L., Andersson L.I., Nilsson S. // J. Chromatogr. Pt A. -1998. -**817**. -P. 5—13.
- Dickert F.L., Forth P., Lieberzeit P. // J. Anal. Chem. -1998. -**360**. -P. 759—762.
- Malitesta C., Losito I., Zamboni P.G. // Anal. Chem. -1999. -**71**, № 7. -P. 1366—1370.
- Dickert F.L., Hayden O. // J. Anal. Chem. -1999. -**364**. -P. 506—511.
- Dickert F.L., Hayden O., Halikias K.P. // Analyst. -2001. -**126**. -P. 766—771.
- Lieberzeit P., Hayden O. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -**377**. -P. 540—549.
- Chianella I., Piletsky S.A., Tothill I.E. et al. // Biosensor and Bioelectronics. -2003. -**18**. -P. 119—127.
- Dickert F.L., Lieberzeit P., Hayden O. et al. // Sensors. -2003. -**3**. -P. 381—392.
- Dickert F.L., Hayden O., Bindeus R. et al. // Anal. Bioanal. Chem. -2004. -**378**. -P. 1929—1934.
- Курьсь Я.И., Нетьага Н.С. // Сенсорная электроника и микросенсорные технологии. -2005. -№ 2. -С. 63—68.
- Янилкин В.В., Настанова Н.В., Торончина А.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Всерос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2005. -**49**, № 5. -С. 29—39.
- Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій / За ред. Г.В.Єльської, В.Д.Походенка. -Київ: Ін-т молекулярної біології і генетики НАН України, 2006.
- Arnold B. R., Euler A. C., Jenkins A. L. et al. // Johns Hopkins APL Technical Digest. -1999. -**20**, № 2. -P. 190—198.
- Greene N.T., Morgan S.L., Shimizu K.D. // Chem. Commun. -2004. -P. 1172—1173.
- Songjun Li, Xing Huang, Mingxia Zheng et al. // Sensors. -2008. -**8**. -P. 2854—2864.
- Avila M., Zougagh M., Escarpa A., Ri'os A. // Trends in Analyt. Chem. -2008. -**27**, № 1. -P. 57— 65.
- Зубов В.П., Иванов А.Е., Жигие Л.С. и др. // Биоорган. химия. -1999. -**25**, № 11. -С. 15—25.
- Stevenson D. // J. Chromatogr. B. -2000. -**745**. -P. 39—48.
- Stricovsky A.G., Kasper D., Grun M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 26. -P. 6295—6296.
- Wulff G. // Chem Rev. -2002. -**102**, № 1. -P. 1—28.
- Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. -Weinheim: VCH, 1995.
- Amabilino D.B., Stoddart J.F. // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 2725—2828.
- Philp D., Stoddart J.F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1996. -**35**. -P. 1154—1196.
- Wentz G. // Ibid. -1994. -**33**. -P. 803—822.
- Kelly T.R., Silva H., Silva R.A. // Nature. -1999. -**401**. -P. 150—151.
- Koumura N., Zijlstra R.W.J., Delden R.A. et al. // Ibid. -1999. -**401**. -P. 152—155.
- Cuberes M.T., Schlittler R.R., Gimzewski J.K. // Appl. Phys. Lett. -1996. -**69**. -P. 3016—3018.

54. Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. -2008. -**30**, № 2. -С. 97—110.
55. Wulff G. // *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.* -1995. -**34**. -P. 1812—1832.
56. Mosbach K., Ramstrom O. // *Bio/Technology*. -1996. -**14**. -P. 163—170.
57. Ansell R.J., Ramstrom O., Mosbach K. // *Clin. Chem.* -1996. -**42**. -P. 1506—1512.
58. Andersson L.I., Mosbach K. // *J. Chromatogr.* -1990. -**516**. -P. 313—322.
59. Nicholls I.A., Ramstrom O., Mosbach K. // *Ibid.* -1995. -**691**. -P. 349—353.
60. Dunkin I.R., Lenfeld J., Sherrington D.C. // *Polymer*. -1993. -**34**. -P. 77—84.
61. Steinke J., Sherrington D.C., Dunkin I.R. // *Adv. Polym. Sci.* -1995. -**123**. -P. 81—121.
62. Shea K.J., Sasaki D.Y. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -**111**. -P. 3442—3444.
63. Wulff G., Biffis A. // *Molecularly Imprinted Polymers — man-Made Mimics of Antibodies and their Application in Analytical Chemistry* / Ed Sellegren B. -Amsterdam: Elsevier, 2001. -P. 71—111.
64. Mayes A.G., Andersson L.I., Mosbach K. // *Anal. Biochem.* -1994. -**222**. -P. 483—488.
65. Ye L., Yu Y., Mosbach K. // *Analyst*. -2001. -**126**. -P. 760—765.
66. Jenkins A.L., Yin R., Jensen J.L. // *Analyst*. -2001. -**126**. -P. 798—802.
67. Zhy Q.Z., Haupt K., Knopp D., Niessner R. // *Anal. Chim. Acta*. -2002. -**468**. -P. 217—229.
68. Jingyao Q., Xin Li, Ying Li et al. // *Front. Chem. Eng. China*. -2008. -**2**, № 1. -P. 109—114.
69. Muldoon M.T., Stanker L.H. // *Anal. Chem.* -1997. -**69**. -P. 803—807.
70. Dauwe C., Sellergren B. // *J. Chromatog. A*. -1996. -**753**. -P. 191—199.
71. Wen Chen, Feng Liu, Yitie Xu et al. // *Anal. Chim. Acta*. -2001. -**432**. -P. 277—282.
72. Lanza F., Hall A.J., Sellergren B. et al. // *Ibid.* -2001. -**435**. -P. 91—106.
73. Xizhi Shi, Aibo Wu, Guorun Qu et al. // *Biomaterials*. -2007. -**28**. -P. 3741—3749.
74. Masque N., Marce R.M., Borrul F. et al. // *Anal. Chem.* -2000. -**72**. -P. 4122—4127.
75. Haupt K., Dzgoev A., Mosbach K. // *Ibid.* -1998. -**70**. -P. 628—632.
76. Zhy L., Chen L., Xu X. // *Ibid.* -2003. -**75**. -P. 6381—6388.
77. Ramström O., Andersson L.I., Mosbach K. // *J. Org. Chem.* -1993. -**58**. -P. 7562—7568.
78. Sellergren B. // *Trends Anal. Chem.* -1999. -**18**, № 3. -P. 164—174.
79. Matsyi J., Nicholls I.A., Takeuchi T. // *Chem. Lett.* -1998. -**11**. -P. 83—86.
80. Stevenson J., Andersson H.S., Piletsky S.A., Nicolls J. // *J. Mol. Recognit.* -1998. -**11**. -P. 83—88.
81. Mullett W.M., Dirie M.F., Lai E.P.C. et al. // *Anal. Chim. Acta*. -2000. -**414**. -P. 123—129.
82. Zhy Q.Z., Haupt K., Knopp D., Niessner R. // *Ibid.* -2002. -**468**. -P. 217—229.
83. Liu Y.L., Liu X., Wang J. // *Anal. Lett.* -2003. -**36**. -P. 1631—1632.
84. Olsen J., Martin P., Wilson I.D., Jones G.R. // *Analyst*. -1999. -**124**. -P. 467—471.
85. Andersson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A. et al. // *J. Chromatogr. A*. -1999. -**848**. -P. 39—43.
86. Yilmaz E., Mosbach K., Haupt K. // *Anal. Commun.* -1999. -**36**. -P. 167—170.
87. Cormack P.A.G., Elorza A.Z. // *J. Chromatogr. B*. -2004. -**804**. -P. 173—182.
88. Shea K.J., Sasaki D.Y. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -**111**. -P. 3442—3444.
89. Tanabe K., Takeuchi T., Matsui J. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1995. -P. 2303, 2304.
90. Yano K., Tanabe K., Takeuchi T. et al. // *Anal. Chim. Acta*. -1998. -**363**. -P. 111—117.
91. Sibrian-Vazquez M., Spivak D.A. // *J. Polym. Sci., A. Polym. Chem.* -2004. -**42**. -P. 3668—3675.
92. Gore M.A., Karmalkar R.N., Kulkarni M.G. // *J. Chromatogr., B. Biomed. Sci. Appl.* -2004. -**804**. -P. 211—221.
93. Norrlov O., Glad M., Mosbach K. // *J. Chromatogr.* -1984. -**299**. -P. 29—41.
94. Masque N., Marce R.M., Borrul F. // *Trends. Anal. Chem.* -2001. -**20**. -P. 477—481.
95. Martin-Esteban A. // *Fr. J. Anal. Chem.* -2001. -**370**. -P. 795—799.
96. Meng Z.H., Zhou L.M., Wang J.F. et al. // *Chinese Chem. Lett.* -1999. -**10**, № 1. -P. 69—72.
97. Sellergren B., Shea K.J. // *J. Chromatogr.* -1993. -**635**. -P. 31—49.
98. Billmeyer F.W. *Textbook of Polymer Science*. -New York: Wiley, 1984.
99. Baggiani C., Trotta F., Girandi G. et al. // *Anal. Commun.* -1999. -**36**. -P. 263—267.
100. Ferrer I., Lanza F., Tolokan A. et al. // *Anal. Chem.* -2000. -**435**. -P. 3934—3938.
101. Bjarnason B., Chimuka L., Ramström O. // *Ibid.* -1999. -**71**. -P. 2152—2155.
102. O'Shannessy D.J., Ekberg B., Mosbach K. // *Anal. Biochem.* -1989. -**177**. -P. 144—149.
103. Bruggemann O., Haupt K., Ye L. et al. // *J. Chromatogr.* -2000. -**889**. -P. 15—24.
104. Sellergren B., Shea K.J. // *Ibid.* -1995. -**690**. -P. 29—39.
105. Ellwanger A., Berggren C., Bayoudh S. et al. // *Analyst*. -2001. -**126**. -P. 784—796.
106. Mayes A.G., Mosbach K. // *Anal. Chem.* -1996. -**68**. -P. 3769—3774.
107. Flores A., Cunliffe D., Whitcombe M.J., Vulfson E.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2000. -**77**. -P. 1951—1959.
108. Zhang L., Cheng G., Fu C. // *React. Func. Polym.* -2003. -**56**. -P. 167—173.
109. Pang X., Cheng G., Li R. et al. // *Anal. Chim. Acta*. -2005. -**550**. -P. 13—17.

110. Barrett K.E.J. Dispersion Polymerization in Organic media. -London: John Wiley and Sons, 1975.
111. Ugelstad J., Mork P.C. // Adv. Colloid Interfacial Sci. -1980. -13. -P. 101—140.
112. Hosoya K., Yoshikazo K., Tanaka N. et al. // Chem. Lett. -1994. -23. -P. 1437—1438.
113. Haginaka J., Sakai Y., Narimatsu S. // Anal. Sci. -1998. -14. -P. 823—826.
114. Haginaka J., Sanbe H. // Chem. Lett. -1998. -23. -P. 1089—1090.
115. Ye L., Cormack P., Mosbach K. // Anal. Commun. -36. -P. 35—38.
116. Ye L., Weiss R., Mosbach K. // Macromolecules. -2000. -33. -P. 8239—8245.
117. Surugiu I., Yilmaz E., Dzgoev A. et al. // Analyst. -2000. -125. -P. 13—16.
118. Ye L., Mosbach K. // React. Funct. Polym. -2001. -48. -P. 149—157.
119. Plunkett S.D., Arnold F.H. // J. Chromatogr. A. -1995. -708. -P. 27—34.
120. Yilmaz E., Haupt K., Mosbach K. // Angev. Chem. Int. Ed. Engl. -2000. -39. -P. 2115—2118.
121. Piletsky S.A., Piletskaya E.V., Sergeeva T.A. et al. // Sens. Actuators B. -1999. -60. -P. 216—220.
122. Nicholls I.A., Rosengren J.P. // Bioseparation. -2002. -10. -P. 301—305.
123. Piacham T., Jossel A., Arwin H. et al. // Anal. Chim. Acta. -2005. -536. -P. 191—196.
124. Чегель В., Райтман О., Шуришов Ю. та ін. // Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій / За ред. Г.В. Єльської, В.Д. Походенка. -Київ: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, 2006. -С. 145—156.
125. Xia Y., Whitesides G.M. // Angev. Chem. Int. Ed. Engl. -1998. -37. -P. 550—575.
126. Hayden O., Mann K.-J., Krassnig S., Dickert F.L. // Ibid. -2006. -45. -P. 2626—2629.
127. Пілецький С.А., Курьсь Я.І., Рачков А.Э., Ельская А.В. // Электрохимия. -1994. -30, № 9. -С. 1090—1092.
128. Sulitsky C., Ruckert B., Hall A.J. et al. // Macromolecules. -2002. -35. -P. 79—91.
129. Panasyuk-Delaney T., Mirsky V.M., Ulbricht M., Wolfbeis O.S. // Anal. Chim. Acta. -2001. -435. -P. 157—162.
130. Piletsky S.A., Matuschewski H., Schedler U. et al. // Macromolecules. -2000. -33. -P. 3092—3098.
131. Sergeeva T.A., Matuschewski H., Piletsky S.A. et al. // J. Chromatogr. A. -2001. -907. -P. 89—99.
132. Kochkodan V., Weigel W., Ulbricht M. // Analyst. -2001. -126. -P. 803—809.
133. Пат. України № 66694А МПК 7 B01D 67/00; 69/00. -Опубл. 15.03.2006; Бюл. № 3.
134. Кочкодан В.М., Гончарук В.В., Хіلال Н., Шкваро З.М. // Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій / За ред. Г.В. Єльської, В.Д. Походенка. -Київ: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, 2006. -С. 145—156.
135. Purez-Moral N., Mayes A.G. // Bioseparation. -2002. -10. -P. 287—299.
136. Takeuchi T., Fukuma D., Matsui J. // Anal. Chem. -1999. -71. -P. 285—290.
137. Lanza F., Sellergren B. // Ibid. -1999. -71. -P. 2092—2096.
138. Davis M.P., De Biasi V., Perrett D. // Anal. Chim. Acta. -2004. -504. -P. 7—14.
139. Lanza F., Sellergren B. // Macromol. Rapid Commun. -2004. -25. -P. 59—68.
140. Kempe H., Kempe M. // Ibid. -2004. -25. -P. 315—320.
141. Takeuchi T., Fukuma D., Matsui J. // Chem. Lett. -2001. -30. -P. 530—531.
142. Сергеева Т.А., Пілецька О.В., Пілецький С.А. та ін. // Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій / За ред. Г.В. Єльської, В.Д. Походенка. -Київ: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, 2006. -С. 320—330.
143. Ramstrom O., Ye L., Krook M., Mosbach K. // Anal. Commun. -1998. -35. -P. 9—11.
144. Cederfur J., Pei Y.X., Meng Z.H., Kempe M. // J. Com. Chem. -2003. -5. -P. 67—72.
145. Navarro-Villoslada F., San Vicente B., Moreno-Bondi M.C. // Anal. Chim. Acta. -2004. -504. -P. 149—162.
146. Batra D., Shea K.J. // Curr. Opin. Chem. Biol. -2003. -7. -P. 434—442.
147. Ng S.M., Narayanaswamy R. // Sensors and Actuators B. -2009. -139. -P. 156—165.
148. Xu Z., Xu L., Kuang D. et al. // Materials Science and Engineering C. -2008. -28. -P. 1516—1521.
149. Esmaeili M.A., Yazdanparast R. // Biochim. et Biophys. Acta. -2007. -1770. -P. 943—950.
150. Yu Yang, Yuanyuan Long, Qing Cao et al. // Anal. Chim. Acta. -2008. -606. -P. 92—97.
151. Asanuma H., Kakazu M., Shibata M. et al. // Chem. Commun. -1997. -P. 1971—1972.
152. Sreenivasan K. // J. Appl. Polym. Sci. -1998. -70. -P. 15—18.
153. Asanuma H., Akiyama T., Kajiya K. et al. // Anal. Chim. Acta. -2001. -435. -P. 25—33.
154. Zhang W., Qin L., He X.-W. et al. // J. Chromatography A. -2009. -1216. -P. 4560—4567.
155. Liu H., Liu C., Yang X. et al. // Anal. Chim. Acta. -2008. -628. -P. 87—94.
156. Qin L., He X.-W., Li W.-Y., Zhang Y.-K. // J. Chromatography A. -2008. -1187. -P. 94—102.
157. Tsai H.-A., Syu M.-J. // Biomaterials. -2005. -26. -P. 2759—2766.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 22.09.2009

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, О.С. Курта, Ю.Б. Подоба

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ МЕЖДУ (СО)ПОЛИМЕРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛЕНМЕТАКРИЛАТА

Исследован процесс формирования поликомплексов между солями полиакриловой кислоты или ее сополимеров с бутилакрилатом и хлоридом полидиметиламиноэтиленметакрилата или его сополимера с бутилакрилатом в воде при низких концентрациях полимеров. Показано, что на первой стадии протекает ионный обмен подвижных ионов с образованием межмолекулярных связей на поверхности глобул макромолекул, а на второй — гидролиз менее активных функциональных групп внутри макромолекул, диффузия подвижных ионов из глобул макромолекул во внешнюю среду, реконформация макромолекул с формированием дополнительных межмолекулярных и внутримолекулярных связей менее активных функциональных групп в глобуле макромолекул.

Поликомплексы на основе функциональных полимеров или олигомеров являются перспективными композиционными материалами для загущения буровых жидкостей, структурообразования пылевидных грунтов [1, 2], эффективными флокулянтами [3]. В связи с этим их синтезу и исследованию физико-химических свойств посвящено значительное число работ [4, 5]. В предлагаемой работе исследовано образование поликомплексов солей полиакриловой кислоты и полидиметиламиноэтиленметакрилата и их сополимеров с бутилакрилатом в водных растворах при низких концентрациях полимеров.

Для исследований использовали полиакриловую кислоту, полидиметиламиноэтиленметакрилат и их сополимеры с бутилакрилатом, полученные радикальной полимеризацией в растворе или эмульсии мономеров в отсутствие эмульгатора, инициированной персульфатом аммония. Молекулярная масса, измеренная вискозиметрическим методом для растворов полимеров в диметилформамиде, оказалась равной $8.2 \cdot 10^5$, $6.8 \cdot 10^5$ и $7.3 \cdot 10^5$ для полиакриловой кислоты (ПАА) и сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом ПАБ-2 и ПАБ-3, $6.8 \cdot 10^4$ и $8.4 \cdot 10^4$ — для полидиметиламиноэтиленметакрилата (ПДМА) и его сополимера с бутилакрилатом (ПБДМА) соответственно. Концентрацию карбоксильных групп в сополимерах акриловой кислоты определяли потенциометрическим титрованием раствора полимера в диметилформамиде 0.1 н. раствором гидроксида натрия, аминогрупп в ПБДМА — 0.1 н. раствором серной кислоты. Содержание карбоксильных групп в сополимерах ПАБ-2 и ПАБ-3 составляло 11 и 6.4 ммоль/г соответственно, а ами-

ногрупп в ПБДМА — 3.4 ммоль/г. Соли полиакриловой кислоты и ее сополимеров получали нейтрализацией концентрированных растворов или дисперсий полимеров гидроксидом натрия, а ПДМА и его сополимеров — соляной кислотой до pH 7. Характеристическую вязкость разбавленных растворов солей полиакриловой кислоты, ПДМА и их смесей в воде измеряли на вискозиметре Бишофа при 25 °C и рассчитывали по методике [6]. Объем макромолекулы полимера в растворе рассчитывали по формуле:

$$V_m = [\eta] \cdot M_p / N_A, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полиакриловой кислоты в данной среде; M_p — молекулярная масса полиакриловой кислоты; N_A — число Авогадро.

Изменение размеров частиц дисперсий изучали нефелометрическим методом на ФЕК-56 согласно методике [7]. Средний радиус частиц был найден методом светорассеяния по Шифрину–Слониму [7].

Известно, что константы диссоциации карбоксильных групп в карбоновых кислотах мало зависят от длины углеводородной цепи, содержащей три и больше атомов углерода, но определяются числом карбоксильных групп [8, 9]. pK_1 диссоциации первой карбоксильной группы, как правило, находится в диапазоне 4.3–4.6, а второй — приблизительно на 0.8 больше и составляет 5.2–5.4. Для три- и тетракарбоновых кислот наблюдается приблизительно линейная зависимость pK от числа карбоксильных групп. Определение активности карбоксильных групп в карбоксилсодержащих полимерах представляет большие трудности вслед-

ствие конформационных изменений макромолекулы в растворе при различных рН среды вплоть до полного выпадения полиэлектролита из раствора при рН ниже 2. С целью оценки активности карбоксильных групп в полимерах можно использовать две модели, в которых pK_i диссоциации носит периодический характер и изменяется либо по линейному закону:

$$pK_i = pK_1 + Ai, \quad (2)$$

либо согласно закону синусов:

$$pK_i = pK_1 + B|\sin(p(i/n - 1/n))|, \quad (3)$$

где $B = A/|\sin(p(2/n - 1/n))|$; pK_1 соответствует константе диссоциации наиболее активной карбоксильной группы в макромолекуле полимера; A — константа пропорциональности; i — номер карбоксильной группы с меньшей активностью в периоде $i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$, n — максимальное число карбоксильных групп в периоде.

Зависимость концентрации ионизированных карбоксильных групп от рН среды рассчитывали по формуле:

$$[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_0 / (1 + [\text{H}^+]^2 \sum_{i=1}^n K_i^{-1}), \quad (4)$$

где $[\text{COOH}]$ — равновесная концентрация неионизированных карбоксильных групп; $[\text{COOH}]_0$ — начальная концентрация карбоксильных групп в системе; K_i — константы диссоциации карбоксильных групп различной активности в цепи полимера.

На рис. 1 показаны экспериментальные данные по титрованию акриловой (кривая 9) и полиакриловой кислот (кривая 10) 0.023 н. раствором NaOH и зависимости рН среды от концентрации ионизированных карбоксильных групп, рассчитанные согласно моделям (2) и (3). Как видно из рисунка, теоретическая кривая 1 хорошо описывает экспериментальные данные по титрованию акриловой кислоты. В то же время плато кривой титрования полиакриловой кислоты находится в области более высоких рН среды, что свидетельствует о наличии карбоксильных групп с более низкими константами диссоциации. Для описания этой кривой, очевидно, наиболее целесообразно использовать выражение (3) с числом карбоксильных групп в цикле, равным 10. Отклонение экспериментальных данных от теоретической кривой можно объяснить влиянием изменения формы и размеров глобулы полиакриловой кис-

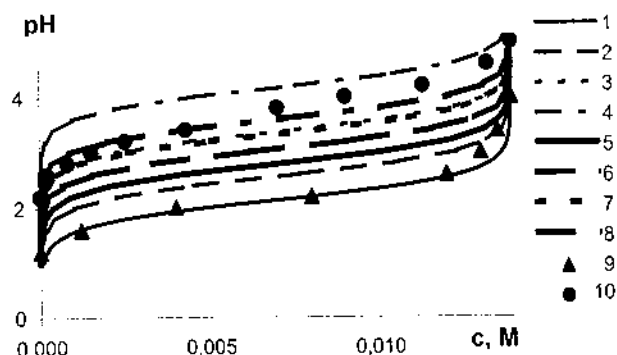


Рис. 1. Зависимость рН от концентрации ионизированных карбоксильных групп в растворе полиакриловой кислоты, рассчитанная согласно уравнениям (2) (1—4) и (3) (5—8) для $n = 1$ (1), 2 (2), 4 (3,5), 6 (4,6), 8 (7), 10 (8) и концентрации ионов натрия в растворе акриловой (9) и полиакриловой (10) кислот. Начальная концентрация карбоксильных групп в растворе 0.014 моль/л.

лоты и ее солей при различных рН среды. Очевидно, неионизированные карбоксильные группы, которые находятся в глобуле полимера, образуют внутримолекулярные связи, тем самым уменьшая размер глобулы, а ионизированные карбоксильные группы расположены на внешней стороне глобулы, способствуя ее стабилизации в среде.

Известно, что объем макромолекулы полиэлектролита в основном определяется парциальным давлением растворителя, возникающим за счет разности концентраций ионов в объеме макромолекулы в растворителе, окружающем глобулу макромолекулы [10, 11]. С другой стороны, подвижные ионы H^+ и Me^{n+} стремятся выйти из объема макромолекулы, уравновесив концентрацию ионов в растворителе и, очевидно, образуя внешнюю оболочку макромолекулы. В первом приближении можно предположить, что концентрация ионов во внешней сфере будет пропорциональна концентрации ионов в макромолекуле и отношению общего объема макромолекул к объему растворителя вне макромолекул:

$$[\text{Ion}]_s = k_1 [\text{Ion}]_m (V_m N_m) / (1 - V_m N_m), \quad (5)$$

где $[\text{Ion}]_s$ и $[\text{Ion}]_m$ — концентрация ионов в растворителе, окружающем макромолекулы, и в объеме макромолекул; k_1 — коэффициент пропорциональности; V_m — объем одной макромолекулы; N_m — число макромолекул в единице объема системы.

С учетом того, что количество ионов в систе-

ме при pH выше 4, когда полиакриловая кислота практически полностью ионизирована, равно удвоенному количеству карбоксильных групп в системе:

$$2v_o = v_m + v_s, \quad (6)$$

где v_o — общее количество карбоксильных групп в системе; v_m и v_s — количество карбоксильных групп в объеме макромолекулы полимера и в растворителе вне макромолекулы.

Концентрация ионов в объеме макромолекулы и вне ее может быть найдена согласно выражениям:

$$[\text{Ion}]_m = v_m / (V_m N_m), \quad (7)$$

$$[\text{Ion}]_s = v_s / (1 - V_m N_m). \quad (8)$$

Подставляя (7) и (8) в выражение (5), получим:

$$v_m = 2v_o(1 + k_1). \quad (9)$$

Полагая, что объем макромолекулы пропорционален парциальному давлению ионов в объеме макромолекулы или разности концентраций ионов в объеме макромолекулы и вне ее, из выражений (7)—(9) получим:

$$(V_m^2 N_m)(1 - V_m N_m) / v_o = 2k_2 / (1 + k_1) - 2k_2(V_m N_m), \quad (10)$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности объема макромолекулы и разности концентраций ионов в объеме макромолекулы и вне ее.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные по зависимости объема макромолекулы натриевой соли полиакриловой кислоты и хлорида

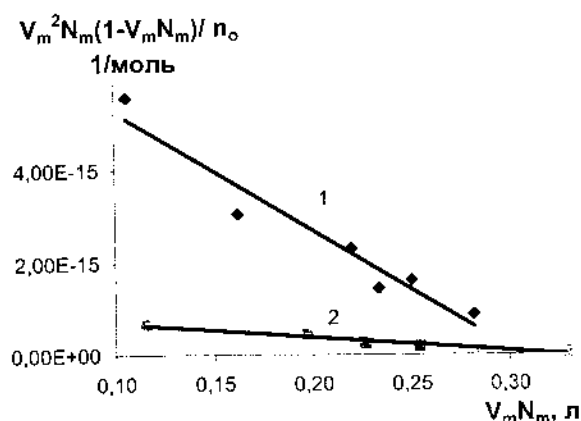


Рис. 2. Зависимость объема макромолекулы натриевой соли полиакриловой кислоты (1) и хлорида ПДМА (2) от концентрации полимера в растворе в координатах уравнения (9).

полидиметиламиноэтиленметакрилата хорошо укладываются на прямые в координатах уравнения (10). Коэффициенты корреляции прямых составляют 0.939 и 0.960, а отношения констант $2k_2/(1 + k_1)$ равны $(7.82 \pm 0.04) \cdot 10^{-15}$ и $(9.90 \pm 0.08) \cdot 10^{-16}$. $2k_2$ равны $(2.55 \pm 0.10) \cdot 10^{-14}$ и $(3.03 \pm 0.12) \cdot 10^{-15}$ л²/моль для полиакриловой кислоты и ПДМА соответственно.

Полученные константы позволили рассчитать по уравнениям (7)—(9) концентрацию ионов в объеме глобулы макромолекулы и вне ее. Как видно из рис. 3, концентрация подвижных ионов вне объема глобулы макромолекулы на порядок

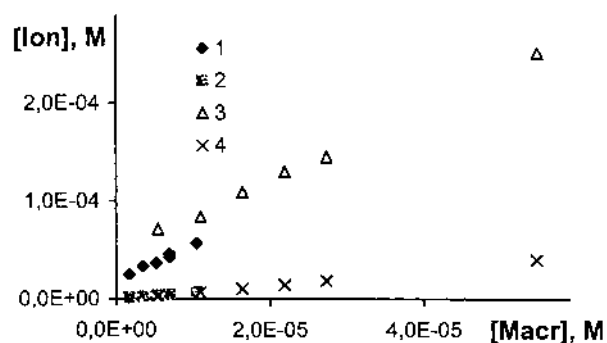


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов в объеме макромолекулы (1,3) и вне ее (2,4) от концентрации макромолекул в растворе для натриевой соли полиакриловой кислоты (1,2) и хлорида ПДМА (3,4).

ниже, чем в ее объеме. Таким образом, можно полагать, что глобула макромолекулы полиэлектролита в разбавленном растворе окружена оболочкой из подвижных ионов. Это подтверждается также стабильностью дисперсий сополимеров акриловой кислоты и диметиламиноэтиленметакрилата с акриловыми мономерами в диапазоне pH 6–8.

Образование поликомплексов между солями карбоксил- и аминоксодержащих полимеров протекает в две стадии. На первой стадии происходит ионный обмен подвижных ионов во внешней оболочке глобул макромолекул с образованием связей между незначительной частью функциональных групп, расположенных на поверхности глобул обоих полимеров, и частичным образованием свободных карбоксильных и аминогрупп в глобуле полимера за счет диффузии подвижных ионов во внешнюю среду. Это приводит к формированию внутримолекулярных связей в глобуле, уменьшению размеров глобул полимеров и образованию нерастворимых в воде частиц. В пользу пос-

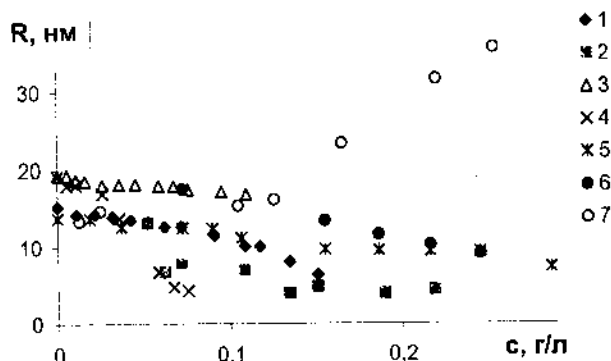


Рис. 4. Зависимость радиуса частиц поликомплексов полидиметиламиноэтиленметакрилата с полиакриловой кислотой (1,2), сополимером ПАБ-2 (3,4) и ПАБ-3 (5,6) и сополимера ПБДМА с ПАБ-3 (7), рассчитанного по характеристической вязкости (1,3,5) и по светорассеянию (2,4,6,7), от концентрации карбоксилсодержащего полимера. Начальная концентрация ПАК 1.04, ПДМА 1.08 (1,2), 0.54 (2–5), ПАБ-2 1.28 (2,3), ПАБ-3 1.88 (4,5), 1.08 (7), ПБДМА 1.27 г/л (7).

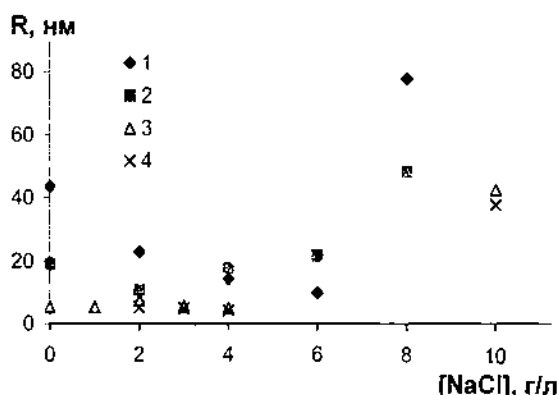


Рис. 5. Зависимость радиуса частиц поликомплексов сополимеров ПАБ-3 с ПБДМА (1,2) и ПАК с ПДМА (3,4) от концентрации хлорида натрия, введенного в дисперсию поликомплексов сразу после получения комплекса (1,3) и через 24 ч (2,4). Концентрация АКБА23 1.01, ДМАБА 0.20 г/л (1,2), ПАК 0.82 и ДМА 0.23 г/л (3,4).

ледного свидетельствует снижение вязкости раствора полимеров и рассчитанных размеров глобулы по характеристической вязкости и частиц поликомплексов по светорассеянию (рис. 4). В то же время титрование дисперсии сополимера ПДМА с бутилакрилатом дисперсией сополимера акриловой кислоты с бутилакрилатом приводит к увеличению размеров частиц (рис. 4, кривая 7). Следует отметить, что стабильные водные дисперсии поликомплексов образуются до соотношения кар-

боксильных групп к аминогруппам в диапазоне 1.1—1.2 при титровании раствора хлорида ПДМА раствором полиакрилата натрия в зависимости от концентраций растворов полимеров. При обратном титровании это соотношение несколько ниже и составляет 0.2—0.3. По мере приближения к эквимолекулярной точке наблюдается резкое увеличение размеров частиц и выпадение полимера в виде коагулюма. На второй стадии процесса протекает гидролиз менее активных функциональных групп полимера в глобуле макромолекулы, диффузия подвижных ионов из глобул во внешнюю среду, медленная реконформация макромолекул полимеров, приводящая либо к образованию большого количества межмолекулярных связей, образованию дополнительных внутримолекулярных связей за счет неионизированных функциональных групп и в результате — к снижению размеров частиц (рис. 5) либо к частичному распаду поликомплекса и образованию раствора полимеров в зависимости от концентрации хлорида натрия в системе.

Введение хлорида натрия с концентрацией ниже 4 г/л в систему, содержащую поликомплекс и свободный функциональный полимер, приводит к частичному разрушению поликомплекса, о чем свидетельствует уменьшение размеров частиц полимера с увеличением концентрации хлорида натрия (рис. 5). При низкой концентрации поликомплекса ПАК с ПДМА в присутствии большого избытка ПДМА образовавшиеся частицы поликомплекса растворялись при концентрации хлорида натрия до 2 г/л. Снижение размеров глобул свободного полиэлектролита с увеличением концентрации NaCl до 4—5 г/л, очевидно, обусловлено снижением парциального давления ионов в глобуле полимера в результате уменьшения разницы концентраций ионов в глобуле макромолекулы и во внешней среде. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия в системе приводит к росту размеров частиц и последующему высаливанию полимеров из раствора.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процес формування полікомплексів між солями поліакрилової кислоти чи її кополімерів з бутилакрилатом та хлоридом полідиметил-аміноетіленметакрилатом у воді при низьких концентраціях полімерів. Показано, що на першій стадії протікає йонний обмін з утворенням міжмолекулярних зв'язків на поверхні глобул макромолекул, а на другій стадії — гідроліз менш активних функціональних груп у макромолекулі, дифузія рухливих йонів з глобул макро-

молекул у зовнішнє середовище, реконформація макромолекул з формуванням додаткових міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків менш активних функціональних груп у глобулі макромолекули.

SUMMARY. Process of polycomplex formation between salts of polyacrylic acid or its copolymers with butylacrylate and poly(dimethyl amine ethylene methacrylate) chloride or its copolymer with butyl acrylate in water at low polymer concentrations was investigated. It was shown that mobil ion exchange with firmation of intermolecular bond formation at the surface of macromolecule globules proceeds at the first stage and hydrolyzis of low active functional groups in macromolecules/ diffusion of mobil ions from macromolecule globule into medium, reconformation of macromolecules with formation of addition intermolecular and inner molecular bonds of low active functional groups in macromolecule globule takes place at the second stage.

1. Eremenko B.V., Malysheva M.L., Rusina O.D. et al. // Colloids and surfaces. A. -1995. -**98**.-P.19—24.

2. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.V., Kutsevol N.V. et al. // Chem. Inz. Ecol. -2001. -**8**, № 5. -P. 463—478.
3. Zheltonozhskaya T.V., Romankevich O.O., Syromyatnikov V.G. et al. // Macromol. Symp. -1997. -**114**. -P. 263—269.
4. Cabaliero C., Nilsson M., Sederman O. // Langmuir. -2005. -**21**. -P. 11637—11644.
5. Oleivera V.A.D., Tiiera M.J., Neumann M.G. // Ibid. -1996. -**12**. -P. 607—612.
6. Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1966. -**8**, № 8. -С. 1336—1341.
7. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
9. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца и др. -М.: Совет. энциклопедия, 1964.
10. de Gennes P.G. Scaling concepts in polymer physics. -Othaca; New-York: Corn. Univ. Press, 1979.
11. Kislenko V.N. // Adsorption. Theory, modeling and analysis / Ed. J. Toth. -New-York: Marcel Dekker Inc., 2002. -P. 743—802.

Национальный университет
“Львовская политехника”

Поступила 18.06.2009