

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 76
февраль
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БУРЯК М.І., КОЧЕТОВА С.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез нанокompозитів паладію та платини на металевих і оксидних поверхнях із ацетамід-хлоридних розплавів та органічних розчинників 67
- ЗАТОВСЬКИЙ І.В., ТЕРЕБІЛЕНКО К.В., БАУМЕР В.М., СЛОБОДЯНИК М.С. Взаємодія у системах $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) та будова $K_3In_3(PO_4)_4$ 72
- ГРІНЬ Г.І., СЕМЕНОВ Є.О. Одержання манганітів нікелю при осадженні гідроксидів $Mn(II)$ та $Ni(II)$ у присутності H_2O_2 77
- ЗИБАЙЛО С.М., ЕБІЧ Ю.Р., СМЕЛЬЯНОВ Ю.В., КУЗЬМЕНКО С.М., КУЗЬМЕНКО М.Я. Розрахунок фізико-хімічних характеристик алкоксититанатів за їх хімічною будовою 81
- КЛИМЕНКО Т.О., ІВАНОВ В.В. Теоретичні методи розрахунку статичних поляризованостей вуглеводів, що містять π -електронні системи зі слабким зв'язком 87
- ТАРАСЕНКО О.І., ГАЛСТЯН А.Г., ЧАЛИШ І.А. Кінетика рідиннофазного окиснення гідрокситолу-олів озонотропною сумішшю 92
- ДЮК В.Є., ГРИЩЕНКО Л.М., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., РАДКЕВИЧ В.З., ЧЕРНЯВСЬКА Т.В. Нові низько-температурні гетерогенно-каталітичні системи на основі модифікованого активованого вугілля 95

Електрохімія

- ТКАЧ В.В., БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В. Математична модель осциляцій струму та потенціалу при електрополімеризації п'ятичленних гетероциклічних сполук з одним гетероатомом 101
- ЛУТ О.А., МІНАЄВ Б.П., АКСИМЕНТЬЄВА О.І., ШЕВЧЕНКО О.П. Квантово-хімічне та електрохімічне дослідження окиснення метіоніну у різних середовищах 108

Аналітична хімія

- ГУДИМА Н.В., ТРОХИМЧУК А.К., ЛОСЄВ В.М. Сорбція золота та паладію на силікагелі, модифікованому N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами 114
- СТАРОВА В.С., КУЛІЧЕНКО С.А. Колоїдно-хімічний стан білків у розчинах додецилсульфату натрію в присутності модифікаторів 118

Інформація. Хроніка

- Валентин Петрович Черних (до 70-річчя з дня народження) 126

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- БУРЯК Н.И., КОЧЕТОВА С.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез нанокompозитов паладия и платины на металлургических и оксидных поверхностях из ацетамид-хлоридных расплавов и

органических растворителей	67
ЗАТОВСКИЙ И.В., ТЕРЕБИЛЕНКО К.В., БАУМЕР В.Н., СЛОБОДЯНИК Н.С. Взаимодействие в системах $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) и строение $K_3In_3(PO_4)_4$	72
ГРИНЬ Г.И., СЕМЕНОВ Е.А. Получение манганитов никеля при осаждении гидроксидов $Mn(II)$ и $Ni(II)$ в присутствии H_2O_2	77
ЗЫБАЙЛО С.Н., ЭБИЧ Ю.Р., ЕМЕЛЬЯНОВ Ю.В., КУЗЬМЕНКО С.Н., КУЗЬМЕНКО Н.Я. Расчет физико- химических характеристик алкоксититанатов по их химическому строению	81
КЛИМЕНКО Т.А., ИВАНОВ В.В. Теоретические методы расчета статических поляризуемостей углеводородов, содержащих слабосвязанные π -системы	97
ТАРАСЕНКО А.И., ГАЛСТЯН А.Г., ЧАЛЫШ И.А. Кинетика жидкофазного окисления гидрокситолуолов озонородной смесью	92
ДИЮК В.Е., ГРИЩЕНКО Л.Н., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., РАДКЕВИЧ В.З., ЧЕРНЯВСКАЯ Т.В. Новые низко- температурные гетерогенно-каталитические системы на основе модифицированного активированного угля	95
Электрохимия	
ТКАЧ В.В., БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В. Математическая модель осцилляций тока и потенциала при электрополимеризации пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом	101
ЛУТ Е.А., МИНАЕВ Б.Ф., АКСИМЕНТЬЕВА Е.И., ШЕВЧЕНКО А.П. Квантово-химическое и электрохи- мическое исследование окисления метионина в различных средах	108
Аналитическая химия	
ГУДЫМА Н.В., ТРОФИМЧУК А.К., ЛОСЕВ В.М. Сорбция золота и палладия на силикагеле, модифицированном N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными группами	114
СТАРОВА В.С., КУЛИЧЕНКО С.А. Коллоидно-химическое состояние белков в растворах додецилсульфата натрия в присутствии модификаторов	118
Информация. Хроника	
Валентин Петрович Черных (к 70-летию со дня рождения)	126

Contents № 2

Inorganic and Physical Chemistry

BURYAK N.I., KOCHETOVA S.A., VOLKOV S.V. Synthesis of palladium and platinum nano-composites on metal and oxide surface from acetamide-chloride melts and organic solvents	67
ZATOVSKY I.V., TEREBILENKO K.V., BAUMER V.N., SLOBODYANIK N.S. Interactions in molten sys- tems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) and structure of $K_3In_3(PO_4)_4$	72
GRYN' G.I., SEMENOV Ye.A. Obtaining of manganites of nickel at precipitation of hydroxides $Mn(II)$ and $Ni(II)$ at presence H_2O_2	77
ZYBAYLO S.N., EBICH Yu.R., EMEL'YANOV Yu.V., KUZ'MENKO S.N., KUZ'MENKO N.Ya. Calculation of physical and chemical descriptions of alkoksititanats on their chemical structure	81
KLIMENKO T.A., IVANOV V.V. Theoretical study of static polarizabilities of hydrocarbons contain- ing weakly bonded π -systems	87
TARASENKO A.I., GALSTYAN A.G., CHALYSH I.A. The kinetics of liquid-phase oxidation of hydroxitoluenes with ozone-air mixture	92
DIYUK V.Ye., GRISHCHENKO L.M., YATSIMIRSKY V.K., RADKEVICH V.Z., CHERNYAVSKAYA T.V. New low-temperature heterogeneous catalytic systems based on modified activated carbon	95

Electrochemistry

TKACH V.V., BOSHTAN O.A., NECHIPORUK V.V. Mathematical model of current and potential oscillations in the electropolymerization of five-membered heterocyclic compounds with one heteroatom	101
LUT Ye.A., MINAEV B.F., AKSIMENTYEVA Ye.I., SHEVCHENKO A.P. Quantum-chemical and electro- chemical study of the oxidation of methionine in various media	108

Analytical Chemistry

GUDYMA N.V., TROKHIMCHUK A.K., LOSEV V.M. Sorption of gold and palladium on the silica gel, modified by N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea groups	114
STAROVA V.S., KULICHENKO S.A. Colloid-chemical state of the proteins in the sodium dodecylsulfate solutions in the presence of the modifying agents	118

УДК 546.98'92:543.42

М.І. Буряк, С.А. Кочетова, С.В. Волков

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ ПАЛАДІЮ ТА ПЛАТИНИ НА МЕТАЛЕВИХ І ОКСИДНИХ ПОВЕРХНЯХ ІЗ АЦЕТАМІД-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ ТА ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

Спектроскопічними методами досліджено стан і поведінку комплексних йонів Pd та Pt в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі, гліцерині) та при анодному розчиненні цих металів у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. Показано можливість одержання наноконкомпозитів Pd та Pt із розплавів ацетамід—хлорид на металах Fe, Cu, Mo, W, а з органічних розчинників — на дрібнодисперсних оксидах SiO_2 та ZrO_2 .

Для зменшення витрат дорогоцінних металів та підвищення економічних показників технологічних процесів замість металів платинової групи використовують покриття ними різних матеріалів, які зберігають хімічні, фізичні, фізико-хімічні властивості чистих металів, а в ряді випадків мають переваги перед ними [1—5]. Прикладом може служити каталітична активність платини і паладію високого ступеня дисперсності (платинова та паладієва чернь), набагато більша, ніж у компактного металу, через що вони є активними каталізаторами багатьох хімічних реакцій і використовуються у промисловості [5]. Отже, розробка методів синтезу та стабілізації металічних наночастинок у розплавах і органічних розчинниках із застосуванням координаційних сполук сприятиме створенню нових технологій одержання наноматеріалів, а винайдення способів отримання наноконкомпозитів паладію та платини є актуальною задачею.

Дослідження проведено з використанням наступних методів: електронна спектроскопія поглинання, ЕСП (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопія (Specord M-80), газова хроматографія (ЛХМ-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуюча електронна мікроскопія (JEOL-100), растрова електронна мікроскопія (РЕМ-101).

З використанням ЕСП, ІЧ-спектроскопії та електрохімічних методів (електроліз, циклічна вольтамперометрія) досліджено стан та поведінку комплексних йонів паладію і платини при хімічному введенні в органічні розчинники — етанол, етиленгліколь, гліцерин (20—150 °С) та анодному розчиненні в розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при температурі 80—100 °С. В електрохімічних дослід-

женнях електроодом порівняння служив напівелемент Ag/Ag^+ . Утворення Pd(II) або Pt(IV) при анодному розчиненні металів в ацетамід-хлоридному розплаві зафіксовано гравіметричним та спектроскопічними методами.

Паладій та платина електрохімічно не розчинні в розплаві ацетамід— NH_4Cl . Підтвердженням цьому є відсутність будь-яких ефектів на вольтамперограмах паладієвих і платинових електродів у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$, а також незмінність ваги аноду після електролізу. В ЕСП під час електролізу з паладієвими або платиновими електродами фіксується лише зсув краю смуги переносу заряду в довгохвильову частину спектру (рис. 1). Це відбувається за рахунок розкладу ацетаміду, що і приводить до зсуву цієї смуги.

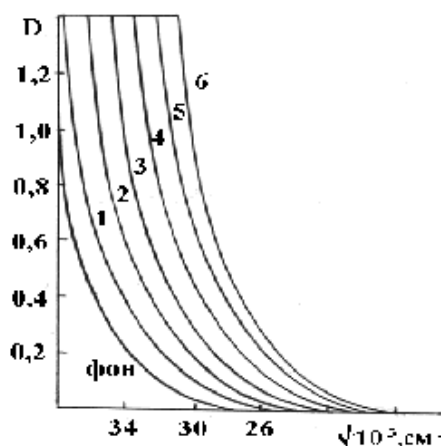


Рис. 1. ЕСП розплаву ацетамід-хлориду (100 °С) при накладенні поля 25 В на Pd-Pd- та Pt-Pt-електроди і густині струму $j=2\text{—}4\text{ мА/см}^2$ протягом різного часу: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60 хв.

© М.І. Буряк, С.А. Кочетова, С.В. Волков, 2010

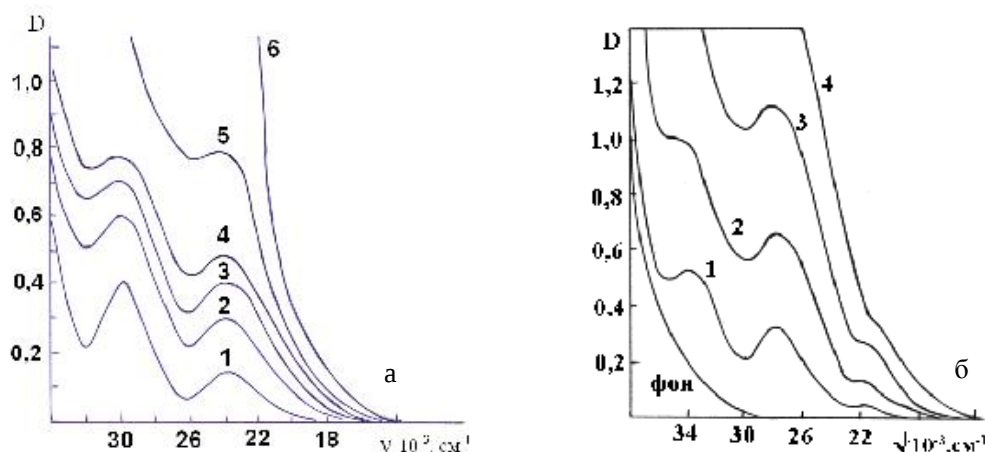


Рис. 2. ЕСП комплексів Pd(II) та Pt(IV) у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (100°C) при хімічному розчиненні солей (1) $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (а) або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (б) та анодному розчиненні металу Pd або Pt при $j=10\text{ mA/cm}^2$: Pd (а) — $\tau = 10$ (2); 20 (3); 30 (4); 60 (5); 90–120 хв (6); Pt (б) — $\tau = 15$ (2); 30 (3); 45–60 хв (4).

При хімічному розчиненні солі $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (0.003 моль/л) або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (0.005 моль/л) у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ отримані ЕСП (рис. 2). Відповідно до літературних даних [6—9], характер смуг поглинання, область їх знаходження характерні для комплексів Pd(II) плоскоквадратної будови, а комплекси Pt(IV) мають квазіоктаедричну будову. Підтвердженням утворення центросиметричних комплексів Pd(II) або Pt(IV) в ацетамід-хлоридному розплаві є збільшення інтенсивності смуг в ЕСП з підвищенням температури [6].

Відомо, що координація ацетаміду йонами металу може відбуватися з допомогою атомів азоту або кисню, це відтворюється на частотах валентних коливань зв'язків CO, CN, NH. Для в'яснення питання про координацію Pd(II) або Pt(IV) у розплавленому ацетамід-хлориді були отримані ІЧ-спектри “загартованих” зразків досліджуваних розплавів.

В ІЧ-спектрах “загартованих” зразків, які в розплаві ацетамід-хлориду мають комплекси Pd(II) або Pt(IV), зафіксовано, відповідно до літературних даних [10], зменшення частот валентних коливань зв'язків C—N з 1470 cm^{-1} (індивідуальний ацетамід) до 1450 cm^{-1} та зв'язків N—H — з 3390 до 3300 cm^{-1} , а, крім того, спостерігаються частоти коливань $\nu(\text{Pd—Cl})$ — 320 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd—N})$ — 480 cm^{-1} та $\nu(\text{Pt—Cl})$ — 350 cm^{-1} , $\nu(\text{Pt—N})$ — 530 cm^{-1} . Дані ІЧ-спектрів свідчать про те, що в розплавленому ацетамід-хлориді йони Pd(II) або Pt(IV) координуються як йонами Cl^- , так і молекулами ацетаміду через атом азоту [10] з утворенням квазі-

октаедричних комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$. Смуги поглинання для комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ характеризуються значеннями 30000 , 24000 cm^{-1} (рис. 2, а), які у відповідності до енергетичної схеми рівнів для d^8 -електронної конфігурації та симетрії D_{4h} можна віднести до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$.

Смуги в ЕСП для комплексів $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ характеризуються максимумами при 34000 , 28000 , 22000 cm^{-1} (рис. 2, б), які у відповідності до енергетичної схеми рівнів для d^6 -електронної конфігурації та симетрії D_{4h} можна віднести до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g} (^1T_{1g})$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g (^1T_{1g})$; $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$. Величина розщеплення стану рівня T_{1g} (6000 cm^{-1}) при симетрії D_{4h} характерна для аксіально спотворених комплексів d^6 -електронної конфігурації [7].

Електрохімічне розчинення паладію або платини в розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ відбувається лише в присутності комплексної солі $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Так, ЕСП після електрохімічного розчинення Pd або Pt подібний спектру, отриманому при хімічному розчиненні комплексних солей Pd(II) або Pt(IV) в ацетамід-хлоридному розплаві (рис. 2). Утворення комплексів типу $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ при електрохімічному розчиненні паладію або платини в ацетамід-хлоридному розплаві відбувається послідовно: через те, що в анодному просторі при електролізі йони Cl^- накопичуються біля аноду, спочатку утворюються хлоридні комплекси Pd(II) або Pt(IV), а потім відбувається їх

взаємодія з ацетамідом. По мірі анодного розчинення паладієвого або платиного аноду йони Pd(II) або Pt(IV) накопичуються в розплаві у вигляді комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$, що відображається в збільшенні інтенсивності смуг в ЕСП (рис. 2). При досягненні концентрації йонів Pd(II) або Pt(IV) порядку 0.04—0.05 моль/л, яка перевищує приблизно у 10 разів концентрацію попередньо хімічно розчинених йонів Pd(II) або Pt(IV), в ЕСП фіксується лише край смуги поглинання, який зупиняється при 22000 см^{-1} для комплексів Pd(II) та 26000 см^{-1} — для комплексів Pt(IV) (рис. 2). Подальше анодне розчинення паладію або платини в ацетамід-хлоридному розплаві відбувається з виділенням осаду металу Pd або Pt на катоді.

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів на катодній поверхні електродів Fe, Cu, Mo і W у досліджуваних системах показав утворення на поверхні металу катода Pd або Pt. Осад металів Pd або Pt на поверхні металів Fe, Cu, Mo і W відбувається у вигляді глобул (рис. 3). Величина кристалітів паладію або платини, оцінена по фізи-

чному розширенню піків [11], становить для Pd 6, а для Pt — 3 нм. Це свідчить про утворення в ацетамід-хлоридному розплаві нанокompatитів Pd або Pt на поверхні металів Fe, Cu, Mo і W. Швидкість анодного розчинення Pd або Pt у досліджуваному значенні густини струму ($j=10\text{—}100\text{ мА/см}^2$) дорівнює швидкості електроосаду Pd або Pt на катоді. Одержані паладієві або платинові покриття із розплаву $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ з розчинним паладієвим або платиновим анодом рівномірні і мають сірий колір товщиною 1—10 мкм (рис. 3). При осадженні на катоді Pd або Pt у вигляді покриття було отримано 0.03—0.5 г металу в залежності від часу електролізу. При цьому вихід за струмом металів Pd або Pt становив 85—90 %. Розроблені методи покриття Pd або Pt інших металів можуть бути використані при створенні в неводних середовищах заданих матеріалів для нанотехнологій.

Для синтезу нанокompatитів Pd або Pt в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі, гліцерині), де встановлено існування сольватоккомплексів Pd(II) та Pt(II) [12, 13], був використаний метод введення в органічні системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 для сорбції на них наночастинок паладію або платини.

Нанесення наночастинок паладію або платини на оксиди SiO_2 та ZrO_2 відбувалося в етанолі, етиленгліколі, гліцерині при термодеструкції сольватоккомплексів Pd(II) або Pt(II) до Pd^0 або Pt^0 . Відновлення утворених сольватоккомплексів Pd(II) або Pt(II) ($[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ де М — Pd або Pt) до Pd^0 або Pt^0 відбувалося за допомогою їх термодеструкції в присутності оксидів SiO_2 та ZrO_2 за наступними схемами:

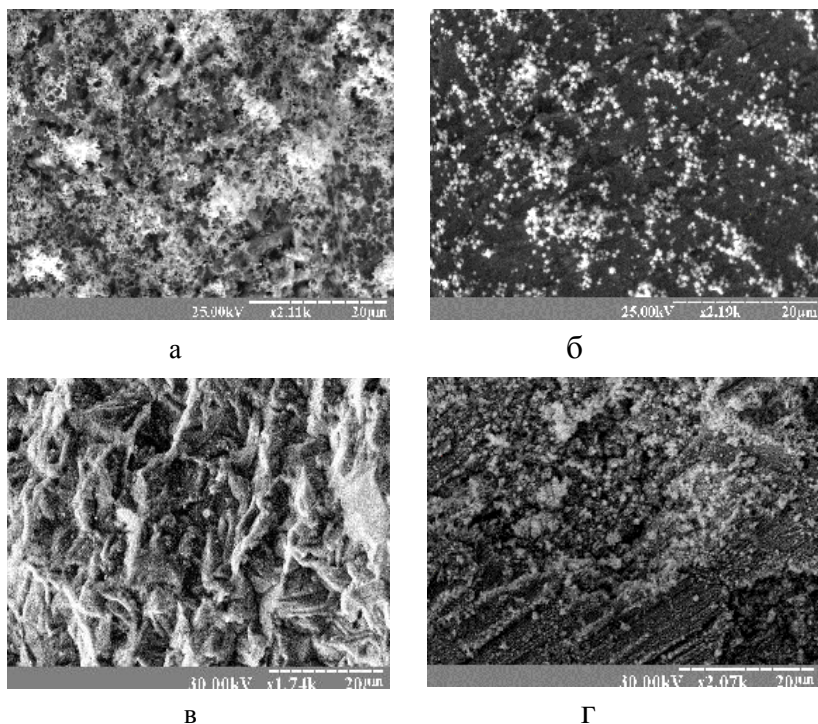
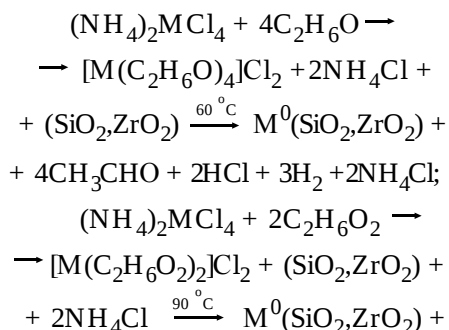
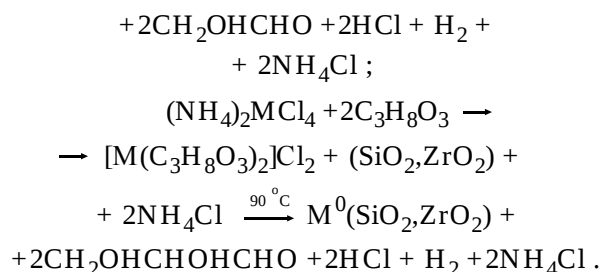


Рис. 3. Вигляд покриття Pd на металах Fe (а) і Cu (б) та Pt — на металах Mo (в), W (г) при електролізі розплаву $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (100°C) з розчинним паладієвим або платиновим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).



Підтвердженням запропонованих схем процесів відновлення сольватоконкомплексів Pd(II) або Pt(II) до Pd(0) і Pt(0) та сорбції металевих наночастинок паладію або платини на поверхні дрібнодисперсних оксидів SiO₂ та ZrO₂ у рідкій фазі є спектроскопічні дослідження таких систем. Встановлено, що поряд з відновленням Pd(II) до Pd⁰ або Pt(II) до Pt⁰ відбувається окиснення спиртів до відповідних альдегідів — етилового CH₃CHO, етиленгліколевого CH₂OHCHO та гліцеринового CH₂OHCHONCHO. Підтвердженням утворення альдегідів є наявність в ІЧ-спектрах поглинання для досліджуваних систем характерної смуги валентного коливання карбонільної групи альдегідів: при 1730 см⁻¹ для етилового; при 1685 см⁻¹ — для етиленгліколевого; при 1700 см⁻¹ — для гліцеринового альдегідів [10]. Крім того, по даним газової хроматографії в зібраних газових зразках при відновленні Pd(II) або Pt(II) до Pd⁰, Pt⁰ зафіксовані продукти реакції HCl та H₂. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених після реакції і промивки, показав утворення металу паладію або платини на поверхні оксидів SiO₂ та ZrO₂.

За даними просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих металевих наночастинок паладію або платини, адсорбованих на поверхні SiO₂ та ZrO₂, у досліджуваних системах становить для Pd 10–14 нм, для Pt — 8–14 нм (рис. 4).

Підтвердження утворення наноконкомпозитів паладію або платини з дрібнодисперсними оксидами SiO₂ та ZrO₂ дав метод ЕСХА. Цей метод був використаний нами для дослідження стану паладію або платини і силіцію та цирконію після термодеструкції сольватоконкомплексів Pd(II) або Pt(II) до Pd(0), Pt(0)

на поверхні SiO₂ та ZrO₂. Енергетичне розподілення фотоелектронів, вибитих рентгенівським опроміненням при взаємодії із зразком, дає пряму інформацію про електронний стан внутрішнього рівня або валентних орбіталей, з яких вивільнився електрон, і є дуже чутливим до змін, які проходять у процесі тих або інших взаємодій. Із спектрів ЕСХА досліджуваних зразків, де паладій або платину сорбовано на поверхні SiO₂ та ZrO₂ в етанолі, етиленгліколі та гліцерині, отримано електронний стан рівнів паладію 3d_{3/2} (M_{IV}-оболонка), 3d_{5/2} (M_V-оболонка) або платини 4f_{5/2} (N_{VI}-оболонка) і 4f_{7/2} (N_{VII}-оболонка) та силіцію 2p_{1/2} (L_{II}-оболонка) на поверхні SiO₂ і цирконію 3d_{3/2} (M_{IV}-оболонка) на поверхні ZrO₂. Для металів паладію або платини, адсорбованих на поверхні SiO₂, відбувається хімічний зсув їх оболонок (Pd: M_{IV} — 339.8, M_V — 334.8 еВ.; Pt: N_{VI} — 74.3, N_{VII} — 71 еВ) відносно вільного металу паладію або платини (Pd: M_{IV} — 340, M_V — 335 еВ; Pt: N_{VI} — 75, N_{VII} — 71.7 еВ) [14]. Аналогічні зміни відбуваються для L_{II}-оболонки атомів силіцію в SiO₂. Так, для атомів силіцію в SiO₂ значення L_{II}-оболонки складає 103 еВ [12], тоді як при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки Si (L_{II} до 103.4 еВ — Pd, L_{II} до 103.8 еВ — Pt).

Із досліджуваних спектрів ЕСХА, де паладій або платину сорбовано на поверхні ZrO₂, отрима-

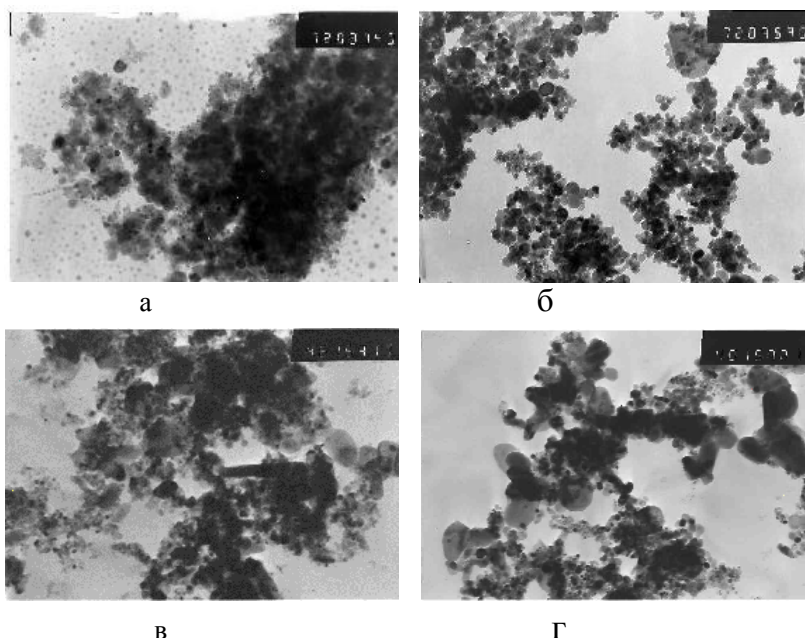


Рис. 4. Просвічуюча електронна спектроскопія наноконкомпозитів 20—36 нм паладію (а,б) та платини (в,г) з оксидами SiO₂ (а,в), ZrO₂ (б,г).

но електронний стан рівнів для *M*-оболонки металу паладію або *N*-оболонки платини, асорбованих на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що для паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 , відбувається хімічний зсув *M*-оболонки (M_{IV} — 341.3, M_{V} — 336.3 еВ) відносно вільного металу паладію, а для платини відбувається хімічний зсув *N*-оболонки (N_{VI} — 74.5, N_{VII} — 71.2 еВ) відносно вільного металу платини. Також відбуваються і зміни для атомів цирконію в ZrO_2 . Тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 еВ, при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.4 еВ, а для платини — до 182.3 еВ.

Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для паладію або платини і силіцію та цирконію можуть бути пояснені перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів паладію або платини і силіцію та цирконію незначний, то зв'язок дуже малий і не приводить до змін валентного стану паладію або платини та силіцію і цирконію від початкового.

Зміни, що спостерігаються, можна інтерпретувати в рамках йонної взаємодії між паладієм або платиною та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому валентні електрони паладію або платини не проникають у середину атомних остовів і тому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Така картина спостерігається в наших експериментах для *M*-оболонки паладію, де відстань між M_{IV} та M_{V} -оболонками зберігається 5 еВ як для вільного металу, так і для сорбованого, а також для *N*-оболонки платини, де відстань між оболонками N_{VI} та N_{VII} зберігається 3.3 еВ, як для вільного металу платини, так і для сорбованого.

Показано можливість стабілізації розміру наночастинок Pd до 10–14 нм або для Pt — до 8–14 нм при введенні в досліджувані системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 , а також утворення нанокompatитів розміром 20–36 нм.

Результати досліджень по синтезу нанокompatитів паладію або платини можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інших.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено состояние и поведение комплексных ионов Pd и Pt в органических растворителях (этанол, этиленгликоль, глицерин) и при анодном растворении этих металлов в расплаве $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. Показана возможность получения нанокompatитов Pd и Pt из расплавов ацетамид—хлорид на металлах Fe, Cu, Mo, W, а из органических растворителей — на мелкодисперсных оксидах SiO_2 , ZrO_2 .

SUMMARY. The state and behavior of complex Pd and Pt ions in organic solvents (ethanol, ethylene glycol, glycerol) and in the anodic dissolution of these metals in the $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ melt have been studied by spectroscopic methods. It has been shown that Pd and Pt nanocomposites can be obtained from acetamide-chloride melts on the metals Fe, Cu, Mo, W and from organic solvents on fine-grained SiO_2 and ZrO_2 oxides.

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. // J. Org. Chem. -2001. -66, № 20. -P. 6620—6625.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Личин Г.В. // Успехи химии. -2008. -77, № 3. -С. 242—269.
4. Анисимов М.П. // Там же. -2003. -72, № 7. -С. 664—705.
5. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО Азбука-2000, 2006.
6. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
8. Pekhnyo V.I., Oblovatna S.Ya., Buryak N.I., Volkov S.V. // Proc. of 7th Intern. Symp. on Molten Salts Chemistry and Technology (29.08-2.09.2005 Tuluse France). Ed.: P. Taxil, C. Bessada, M. Cassir, M. Goune-Eccard. -France, 2005. -Vol. 1. -P. 363—366.
9. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2006. -L, № 4. -С. 55—60.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -12, № 1. -С. 76—79.
12. Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 8—12.
13. Buryak N.I., Volkov S.V. // Сб. тр. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнология". -Изд-во ИМФ НАНУ. -2007. -5, № 1. -С. 267—273.
14. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р. и др. Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.

УДК 546.185

І.В. Затовський, К.В. Тереміленко, В.М. Баумер, М.С. Слободяник

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$)
ТА БУДОВА $K_3In_3(PO_4)_4$

Представлено результати дослідження спонтанної кристалізації у розчинах-розплавах систем $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$). Для розплавів бінарних розрізів $M^I_2O-M^{III}_2O_3$ та $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5$, що містять 10–25 % мол. оксидів тривалентних металів, встановлено області та умови утворення сполук $GaPO_4$, $InPO_4$, $K_3In(PO_4)_2$, $K_3In_3(PO_4)_4$ і $KIn(MoO_4)_2$. Будову нового фосфату $K_3In_3(PO_4)_4$ встановлено за даними РСА монокристалу (моноклінна сингонія, пр.гр. $P2_1/n$, $a = 9.6928(2)$, $b = 9.7967(2)$, $c = 15.8411(3)$ Å, $\beta = 90.390(2)^\circ$, $Z = 4$). Основою структури є аніонна підґратка $[In_3(PO_4)_4]^{3-}$, що сформована трійками поєднаних індієвих кисневих поліедрів та чотирма типами PO_4 -тетраедрів. Атоми калію перебувають у трьох кристалографічних позиціях, які розташовані в гексагональних каналах аніонної підґратки.

Процеси кристалізації у розплавах сольових систем на сьогодні є основою для синтезу та вирощування монокристалів цілого ряду сполук, які є базисом сучасних функціональних матеріалів. У випадку багатокомпонентних розплавів його складові можуть виконувати подвійну функцію — виступати в якості безпосереднього реагенту та середовища для синтезу, наприклад, як це відбувається при вирощуванні кристалів відомого лазерного матеріалу $KTiOPO_4$ (КТР) [1]. При синтезі фосфатних сполук зазначеним способом до останнього часу вважалося, що молібдати або вольфрамат лужних металів відіграють роль “інертного” розплаву-розчинника [2]. Але останнім часом показано, що варіювання співвідношень компонентів у таких поліаніонних системах має безпосередній вплив на склад продуктів взаємодії та дозволяє отримувати нові сполуки [3, 4], у тому числі й змішаноаніонні [5, 6]. У зв'язку з цим зростає інтерес до систематичних досліджень, які направлені на встановлення закономірностей кристалізації складнооксидних сполук у комбінованих сольових розплавах.

У даній роботі ми приводимо результати досліджень процесів спонтанної кристалізації у розплавах систем $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) та будову нового подвійного ортофосфату $K_3In_3(PO_4)_4$.

Для одержання розплавів з необхідними співвідношеннями компонентів в якості вихідних реагентів були використані сполуки наступних кваліфікацій чистоти: KH_2PO_4 (ч.д.а.), $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), NaH_2PO_4 (ч.), Na_2HPO_4 (ч.), MoO_3 (ч.д.а.), K_2CO_3 (ч.д.а.), Na_2CO_3 (ч.д.а.), Ga_2O_3 (ос.ч.), In_2O_3 (ос.ч.). Безводні фосфати M^I_2O та $M^{III}_2O_3$

($M^I = Na, K$) отримували шляхом поступового нагрівання відповідних кислих солей або кристалогідратів до температур 550–700 °С. Димолібдати лужних металів одержували при нагріванні еквімолярних кількостей карбонату натрію чи калію з оксидом молібдену (VI) у платиновому посуді до 700 °С. Отриманий розплав виливали на мідний лист та після охолодження подрібнювали.

Дослідження закономірностей кристалізації у розчинах-розплавах проводили за наступною методикою. Розраховані кількості відповідних фосфатів, димолібдатів і оксидів тривалентних металів ретельно перетирали та нагрівали у платинових тиглях до 1000–1100 °С. Розплави витримували при періодичному перемішуванні в ізотермічних умовах до їх повної гомогенізації. В подальшому температуру знижували зі швидкістю 30–40 °С/год до 670–430 °С (у залежності від вихідних співвідношень компонентів). Температуру початку утворення кристалічних фаз визначали візуально, відбираючи проби розплавів у ході кристалізації, які піддавали оптичній мікроскопії. Після закінчення охолодження розплав декантували з отриманих кристалів та відмивали останні від залишків плаву гарячою водою.

Особливості процесів кристалізації у лужнофосфатних розплавах галій- та індіємісних систем було розглянуто раніше у роботах [7, 8]. Розчинність згаданих оксидів у розплавлених фосфатах лужних металів є досить високою (до 25 % мол. при 1000–1100 °С), однак при охолодженні такі системи одночасно мають значну схильність до склування у досить широких діапазонах співвідношень компонентів. Згідно з даними роботи [8], при кристалізації з розчинів-розплавів $M^I_2O-M^{III}_2O_3$

— P_2O_5 ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) можуть бути отримані наступні фосфати: $M^I M^{III}(PO_3)_4$, $M^I M^{III}P_2O_7$ та $K_3In(PO_4)_2$.

У представленій роботі для систем, які містили від 10 до 25 % мол. $M^{III}_2O_3$ ($M^{III} = Ga, In$), процеси спонтанної кристалізації досліджено для двох бінарних розрізів $M^I PO_3$ — $M^I_2 Mo_2 O_7$ та $M^I_4 P_2 O_7$ — $M^I_2 Mo_2 O_7$ ($M^I = Na, K$).

Для розплавів системи $NaPO_3$ — $Na_2 Mo_2 O_7$ — $M^{III}_2 O_3$ ($M^{III} = Ga, In$) у всьому інтервалі заданих співвідношень характерним є склування. На противагу, у відповідних калієвмісних системах визначено області кристалізації ортофосфатів $M^{III} PO_4$, утворення яких для розплавлених систем типу K_2O — $M^{III}_2 O_3$ — P_2O_5 не є характерним [8]. Кристалізація ортофосфатів у межах температур 670—520 °C відбувається у присутності димолібдату калію до 45 % мол. (для Ga-систем) та 70 % мол. (для In-систем). При незначному вмісті KPO_3 у вихідному розплаві при його охолодженні відбувається склування у Ga-вмісних системах, а у випадку індію — в інтервалі температур 580—500 °C спостерігається утворення молібдату $KIn(MoO_4)_2$. Отримані закономірності утворення кристалічних фаз для зазначених розрізів наведено на рис. 1. Слід також відмітити, що попередні

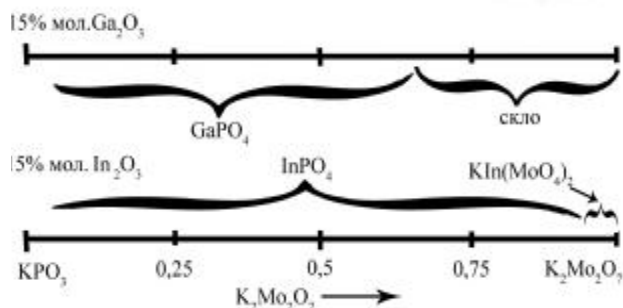


Рис. 1. Области кристалізації для розчинів-розплавів $K_2Mo_2O_7$ — KPO_3 — $M^{III}_2O_3$ ($M^{III} = Ga, In$).

дослідження кристалізації у подібних розплавах для випадку $K_2Mo_3O_{10}$ також показали можливості застосування розплавлених молібдатних середовищ для вирощування монокристалів п'єзoeлектрика $GaPO_4$ [7].

У межах розрізу $K_4P_2O_7$ — $K_2Mo_2O_7$ в інтервалі 900—1000 °C в'язкість розплавів та температури початку їх кристалізації значно нижчі у порівнянні з метафосфатним розрізом. Для галійвмісних систем утворення нерозчинних у воді кристалічних фаз у межах 1000—430 °C (найнижча тем-

пература застигання розплаву) не спостерігається, а для системи $K_4P_2O_7$ — $K_2Mo_2O_7$ — In_2O_3 у широких концентраційних межах фосфатної та молібдатної компоненти основним продуктом взаємодії є $K_3In(PO_4)_2$. У відносно вузькому діапазоні співвідношень ($K_4P_2O_7$ 25—35 % мол. та $K_2Mo_2O_7$ — 65—55 % мол.) вперше зафіксовано одночасну кристалізацію нового фосфату $K_3In_3(PO_4)_4$.

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні параметри сполук, що кристалізуються в системах $K_2Mo_2O_7$ — KPO_3 — $M^{III}_2O_3$ ($M^{III} = Ga, In$)

Сполука	Прос-торова група	Параметри елементарної комірки, Å *			Літе-ратура
		a	b	c	
$GaPO_4$	$P3_12$	4.907(4) 4.901(1)	—	11.051(3) 11.048(1)	[9]
$InPO_4$	$Cmcm$	5.336(7) 5.311(2)	7.896(8) 7.862(1)	6.788(7) 6.772(1)	[10]
$K_3In(PO_4)_2$	$C222$	15.728(6) 15.638(1)	11.221(5) 11.192(1)	9.710(5) 9.694(2)	[11]
$KIn(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.832(5) 14.790(1)	8.699(3) 8.729(1)	5.844(3) 5.879(2)	[12]

* У чисельнику — розраховані, в знаменнику — літературні дані.

Ідентифікацію відомих кристалічних фаз проводили за даними порошкової рентгенографії (дифрактометри ДРОН-3 та Shimadzu XRD-6000: режим відбиття від плоских зразків, Ni-фільтроване CuK_{α} -випромінювання з $\lambda = 1.54178$ Å або дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1 або 2 °C/хв; діапазон кутів 2θ від 5.0 до 90.0), базуючись на аналізі літературних даних (табл. 1).

Будову нового подвійного фосфату $K_3In_3(PO_4)_4$ встановлено за даними структурних досліджень монокристалу. Кристал було відібрано із суміші $K_3In(PO_4)_2$ та $K_3In_3(PO_4)_4$, яку отримано за наступною методикою: ретельно перетерту суміш 5.35 г $K_2Mo_2O_7$, 1.98 г $K_4P_2O_7$ та 0,2 г In_2O_3 нагрівали у платиновому тиглі до 1100 °C та витримували в ізотермічних умовах протягом 6 год до одержання гомогенного розплаву. Охолодження проводили зі швидкістю 40 °C/год до 610 °C, розплав декантували з отриманих кристалів, які відмили від залишку плаву гарячою водою. Методом оптичної мікроскопії було виявлено, що отриманий зразок,

Т а б л и ц я 2

Координати та U_{iso}/U_{eq} атомів у структурі $K_3In_3(PO_4)_4$ (позиція 4e)

Атом	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
In1	0.25546(2)	0.42456(2)	-0.009247(12)	0.00816(6)
In2	0.31189(2)	0.64120(2)	0.161176(13)	0.00979(6)
In3	0.17676(2)	0.72855(2)	-0.135281(13)	0.00835(6)
K1	0.17235(12)	0.02926(12)	0.10156(7)	0.0424(3)
K2	0.47603(11)	0.22699(12)	0.21472(8)	0.0470(3)
K3	0.82538(10)	0.39198(10)	0.36871(6)	0.0309(2)
P1	0.13637(8)	0.39592(9)	0.20399(5)	0.00894(14)
P2	0.05315(7)	0.72255(9)	0.02557(5)	0.00826(14)
P3	0.36656(8)	0.46903(8)	-0.21173(5)	0.00834(14)
P4	0.55669(7)	0.26688(9)	-0.00461(5)	0.00864(14)
O1	0.2060(3)	0.2640(3)	0.23188(16)	0.0193(5)
O2	0.2011(3)	0.4390(3)	0.11867(15)	0.0216(6)
O3	0.1754(3)	0.5167(3)	0.25961(17)	0.0206(5)
O4	-0.0193(2)	0.3757(3)	0.20153(16)	0.0183(5)
O5	0.1296(2)	0.7381(3)	0.10964(14)	0.0147(5)
O6	-0.1005(2)	0.7114(3)	0.04255(17)	0.0204(5)
O7	0.1136(2)	0.6004(2)	-0.02687(13)	0.0099(4)
O8	0.0752(2)	0.8450(3)	-0.03395(14)	0.0148(5)
O9	0.3124(2)	0.6161(2)	-0.21275(15)	0.0135(4)
O10	0.3174(3)	0.3937(3)	-0.13400(15)	0.0183(5)
O11	0.3072(3)	0.4011(3)	-0.29110(15)	0.0171(5)
O12	0.5246(2)	0.4727(3)	-0.21585(15)	0.0167(5)
O13	0.6103(2)	0.4132(2)	-0.02824(14)	0.0128(4)
O14	0.4034(2)	0.2693(3)	0.02043(14)	0.0132(4)
O15	0.5786(2)	0.1895(3)	-0.08791(14)	0.0152(5)
O16	0.6373(2)	0.2070(3)	0.06952(14)	0.0145(5)

крім голкоподібних кристалів $K_3In(PO_4)_2$, містить кристали призматичної форми.

Для проведення рентгеноструктурного аналізу було відібрано прозорий призматичний кристал з лінійними розмірами $0.12 \times 0.05 \times 0.04$ мм. Експеримент здійснено на дифрактометрі XCalibur 3 CCD (MoK_α -випромінювання з $\lambda = 0.71073$ Å; графітовий монохроматор) при температурі 293 К для кутового інтервалу $\theta = 3.3\text{--}30.0^\circ$ (відповідає значенням $h = -13 \rightarrow 13$, $k = -13 \rightarrow 13$, $-22 \rightarrow 22$). Досліджена сполука кристалізується у моноклінній сингонії (пр.гр. $P2_1/n$) з наступними параметрами кристалічної ґратки: $a = 9.6928(2)$, $b = 9.7967(2)$, $c = 15.8411(3)$ Å, $\beta = 90.390(2)^\circ$, $V = 1504.20(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{роз}} = 3$ гр/см³. Поправку на поглинання

проведено за методом мультискан ($\mu = 5.90$ мм⁻¹, $T_{\text{мін}} = 0.716$, $T_{\text{макс}} = 0.768$). Всього було одержано 48543 рефлексів, з яких 4389 виявилися незалежними (рефлексів з $I > 2\sigma(I)$ 4045, $R_{\text{int}} = 0.047$, $F(000) = 1568$). Структуру вирішено прямим методом та уточнено в анізотропному наближенні для всіх атомів (пакети програм SHELXS-97 та SHELXL-97 [13]). Кінцеві фактори збіжності мають наступні значення: вагова схема $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0294P)^2 + 1.4499P]$ ($P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$), $R_1(\text{all}) = 0.024$, $wR_2 = 0.058$, $S = 1.21$, кількість параметрів уточнення 236. Значення залишкової максимальної та мінімальної електронної густини на карті Фур'є склали 1.85 та -1.60 е/Å³ відповідно.

Координати та ізотропні параметри атомів, що отримані для $K_3In_3(PO_4)_4$, наведено у табл. 2. Атоми індію та калію займають три кристалографічних позиції кожен, фосфор — чотири, кисень — 16. Усі атоми перебувають у кристалографічних позиціях 4e. Міжатомні відстані в координаційних поліедрах для $K_3In_3(PO_4)_4$ наведено у табл. 3.

У дослідженій структурі спостерігається досить незвичний принцип поєднання кисневих поліедрів індію з утворенням ізольованих ланок $[In_3O_{16}]$ (рис. 2). Поліедр $In(1)O_6$ зв'язано через спільне ребро з $In(2)O_7$ та одночасно через спільну вершину з $In(3)O_6$ поліедром. Принцип поєднання кисневих октаедрів індію через спільне ребро з формуванням нескінченних ланцюжків є досить характерним для структур ряду фосфатів чи вольфраматів, наприклад: $InPO_4$ [10], $AgIn(WO_4)_2$ [14], $NaIn(WO_4)_2$ [15], а у ряді випадків також спостерігається утворення ізольованих димерів зі зв'язаними через спільне ребро InO_6 -поліедрів: $InPO_4 \cdot H_2O$ [16], $Na_3In_2(PO_4)_3$ [17], $CaIn_2(PO_4)_2 \cdot HPO_4$ [18].

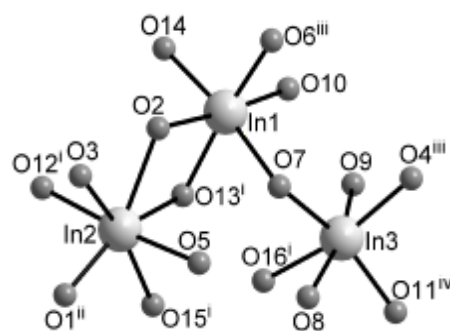


Рис. 2. Фрагмент з трьох кисневих індієвих поліедрів у структурі $K_3In_3(PO_4)_4$ (операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (iii) $-x, 1-y, -z$; (iv) $0.5-x, -0.5+y, -0.5-z$).

Т а б л и ц я 3

Довжини зв'язків (Å) у кисневих координаційних поліедрах для $K_3In_3(PO_4)_4$

Зв'язок	Відстань, Å	Зв'язок	Відстань, Å	Зв'язок	Відстань, Å
InO _x -поліедри					
In(1)–O(6) ⁱ	2.073(2)	In(2)–O(1) ⁱⁱⁱ	2.086(2)	In(3)–O(11) ^{iv}	2.060(2)
In(1)–O(10)	2.091(2)	In(2)–O(12) ⁱⁱ	2.119(2)	In(3)–O(4) ⁱ	2.110(2)
In(1)–O(2)	2.102(2)	In(2)–O(5)	2.161(2)	In(3)–O(9)	2.115(2)
In(1)–O(13) ⁱⁱ	2.136(2)	In(2)–O(15) ⁱⁱ	2.290(2)	In(3)–O(16) ⁱⁱ	2.170(2)
In(1)–O(14)	2.140(2)	In(2)–O(13) ⁱⁱ	2.304(2)	In(3)–O(8)	2.206(2)
In(1)–O(7)	2.220(2)	In(2)–O(2)	2.350(3)	In(3)–O(7)	2.217(2)
		In(2)–O(3)	2.386(3)		
PO ₄ -тетраедри					
P(1)–O(1)	1.522(3)×2	P(2)–O(6)	1.519(2)	P(3)–O(10)	1.515(2)
P(1)–O(2)	1.552(2)×2	P(2)–O(5)	1.527(2)	P(3)–O(11)	1.531(2)
		P(2)–O(8)	1.541(2)	P(3)–O(9)	1.533(2)
P(4)–O(16)	1.524(2)	P(2)–O(7)	1.573(2)	P(3)–O(12)	1.534(2)
P(4)–O(14)	1.541(2)	P(4)–O(15)	1.538(2)	P(4)–O(13)	1.571(2)
KO _x -поліедри					
K(1)–O(3) ^v	2.643(3)	K(2)–O(3) ^v	2.564(3)	K(3)–O(15) ^x	2.668(2)
K(1)–O(5) ^{vii}	2.884(3)	K(2)–O(9) ⁱⁱ	2.565(2)	K(3)–O(11) ⁱⁱ	2.693(2)
K(1)–O(8) ⁱ	2.894(2)	K(2)–O(1)	2.658(3)	K(3)–O(10) ^x	2.800(3)
K(1)–O(8) ^{vii}	2.955(3)	K(2)–O(16)	2.796(2)	K(3)–O(9) ⁱⁱ	2.802(2)
K(1)–O(1)	3.106(3)	K(2)–O(12) ⁱⁱ	2.943(3)	K(3)–O(14) ^x	2.972(2)
K(1)–O(15) ^{viii}	3.237(3)	K(2)–O(5) ^v	2.972(2)	K(3)–O(4) ^{xi}	3.061(2)
K(1)–O(12) ^{ix}	3.238(3)	K(2)–O(14)	3.177(3)	K(3)–O(6) ^v	3.146(3)
				K(3)–O(16) ^{xii}	3.256(3)
In(1)–In(2)	3.4745(3)	In(1)–In(3)	3.6629(3)		

П р и м і т к а. Операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$; (v) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (vii) $x, y-1, z$; (viii) $-x+1, -y, -z$; (ix) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (x) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (xi) $x+1, y, z$; (xii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$.

Рідше зустрічається варіант сполучення октаедрів InO₆ через спільні вершини у нескінченні ланцюжки, як це має місце для RbInPO₄(OH) [19]. Однак утворення трійок з кисневих поліедрів індію в K₃In₃(PO₄)₄ спостерігається вперше.

Усі кисневі поліедри індію мають помітний ступінь деформації з різними значеннями довжин зв'язків In–O (від 2.060(2) до 2.386(3) Å). Якщо для поліедрів In(1)O₆ та In(3)O₆ відстані In–O змінюються у межах 2.06—2.22 Å, що є досить характерним для фосфатних, молібдатних та вольфрама-тих сполук індію, то у In(1)O₇-поліедри три зв'язки In–O значно подовжені (2.30—2.39 Å, табл. 3). Відстані між атомами індію складають 3.47 та 3.66 Å відповідно для In(1)–In(2) та In(1)–In(3), а кут In(2)–In(1)–In(3) є близьким до прямого і становить 87.6°.

Геометрія усіх чотирьох типів PO₄-тетраед-

рів, що відповідають різним кристалографічним позиціям фосфору, є досить типовою для ортофосфатів: довжини зв'язків P–O знаходяться у межах значень 1.51—1.58 Å (табл. 3).

Фрагмент з трьох індієвих поліедрів, які поєднано чотирма нееквівалентними PO₄-тетраедрами, є елементарним блоком аніонної підгратки структури K₃In₃(PO₄)₄ (рис. 3). Вони, в свою чергу, пов'язані з вісьмома сусідніми, формуючи одночасно двомірні сітки у площині *bc* (рис. 4, *a*) та нескінченні колонки вздовж кристалографічного напрямку *a* (рис. 4, *б*). Аніонну підгратку [In₃(PO₄)₄]³⁻ утворює чергування наведених колонок у шаховому порядку, що приводить до виникнення системи каналів гексагонального типу.

Атоми калію перебувають у трьох кристалографічних позиціях, які знаходяться у каналах аніонної підгратки. Калій у позиціях K(1) та K(3)

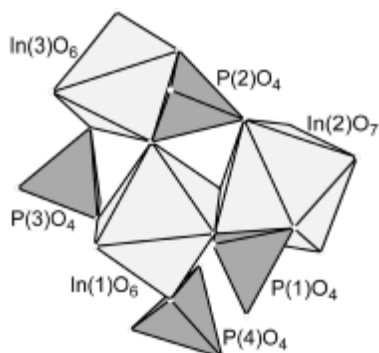


Рис. 3. Принципи формування елементарного будівельного блоку аніонної підґратки для $K_3In_3(PO_4)_4$.

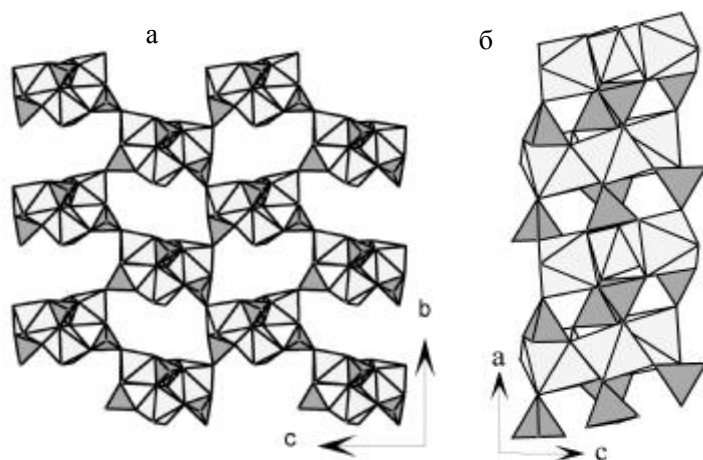


Рис. 4. Поєднання елементарних фрагментів $[In_3(PO_4)_4]$ у площині bc (а) та вздовж напрямку a (б).

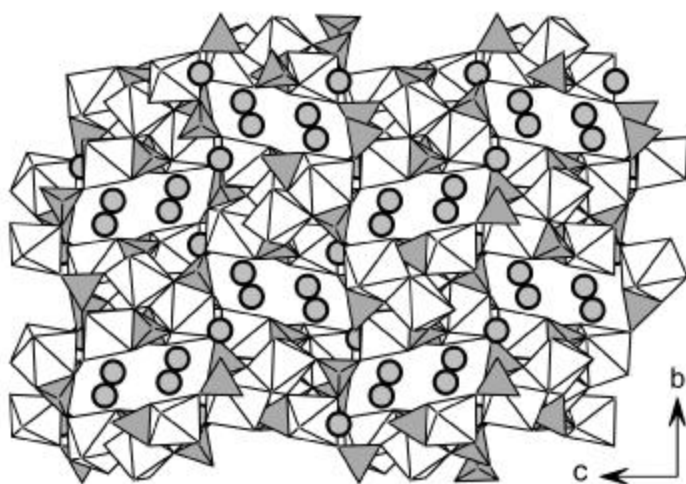


Рис. 5. Проекція структури $K_3In_3(PO_4)_4$ на площину bc (атоми калію у каналах зображено у вигляді сірих кульок).

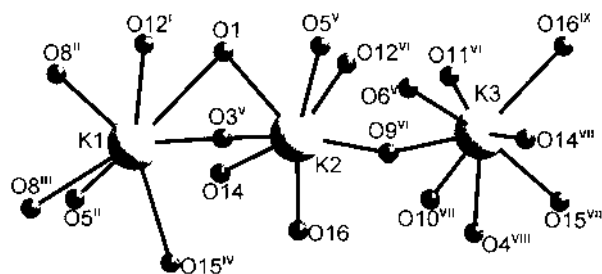


Рис. 6. Кисневе координаційне оточення калію у структурі $K_3In_3(PO_4)_4$ (операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; (ii) $-x, 1-y, -z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $1-x, -y, -z$; (v) $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; (vi) $1-x, 1-y, -z$; (vii) $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; (viii) $1+x, y, z$; (ix) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$).

розташований у середині каналу, а K(2) — поблизу його стінки у напівзакритій порожнині (рис. 5). У межах довжин зв'язків K—O 3.32 Å два атоми калію знаходяться у семи-, а один — у восьми-координаційному кисневому оточенні (рис. 6). Відстані K(1)—K(2) та K(2)—K(3) відповідно складають 3.94 та 4.46 Å.

Отже, нами встановлено, що при спонтанній кристалізації фосфатів у розчинах-розплавах систем $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$) вміст молібдатної компоненти суттєво впливає як на склад продуктів взаємодії, так і на області їх формування. При цьому досліджені системи можуть успішно використовуватися для синтезу та вирощування кристалів $GaPO_4$, $InPO_4$ і $K_3In(PO_4)_2$. Охарактеризовано будову подвійного ортофосфату $K_3In_3(PO_4)_3$, для якого зафіксовано формування нового структурного фрагменту з трійок поєднаних кисневих поліедрів індію.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследования спонтанной кристаллизации в растворах-расплавах систем $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ ($M^I = Na, K$; $M^{III} = Ga, In$). Для расплавов бинарных разрезов $M^I_2O_3-M^{III}_2Mo_2O_7$ и $M^I_4P_2O_7-M^{III}_2Mo_2O_7$, содержащих 10–25 % мол. оксидов трехвалентных металлов, установлены области и условия образования соединений $GaPO_4$, $InPO_4$, $K_3In(PO_4)_2$, $K_3In_3(PO_4)_4$ и $KIn(MoO_4)_2$. Строение нового фосфата $K_3In_3(PO_4)_4$ установлено по данным РСА кристалла (моноклинная сингония, пр.гр. $P2_1/n$; $a =$

$a=9.6928(2)$, $b=9.7967(2)$, $c=15.8411(3)$ Å, $\beta=90.390(2)^\circ$, $Z=4$). В основе структуры находится анионная подрешетка $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$, которую формируют тройки сочлененных индиевых кислородных полиэдров и четыре типа PO_4 -тетраэдров. Атомы калия локализованы в трех кристаллографических позициях, размещенных в гексагональных каналах анионной подрешетки.

SUMMARY. The results of spontaneous crystallization in molten systems $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, In}$) are presented and discussed. For melts of binary sections $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{M}^{\text{I}}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ containing 10–25 % mol. of trivalent metal's oxides the fields of InPO_4 , $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$ and $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ phase formation were determined. The structure of a novel phosphate $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$ (monoclinic system, space group $\text{P}2_1/\text{n}$; $a = 9.6928(2)$, $b = 9.7967(2)$, $c = 15.8411(3)$ Å, $\beta = 90.390(2)^\circ$, $Z=4$) was determined by X-Ray single crystal diffraction. It is based on anionic sublattice $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ built up from ternary connected indium polyhedra and four phosphate tetrahedral. Potassium atoms occupy three crystallographic positions and are located in channels of the lattice.

1. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим.наук. -Киев, 1987.
2. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
3. Terebilenko K.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2007. -**180**. -P. 3351–3359.
4. Hidouri M., Sendi N., Wattiaux A. et al. // J. Phys. Chem. Solids . -2008. -**69**. -P. 2555–2558.

5. Zatovsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**. -P. 3565–3570.
6. Amara M.B., Dabbabi M. // Acta Crystallogr., Sect. C. -1987. -**C43**. -P. 616–618.
7. Armand P., Beaurain M., Ruffle B. et al. // J. Cryst. Growth. -2008. -**310**. -P. 1455–1459.
8. Бойко Р.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Київ, 2006.
9. Nakae H., Kihara K., Okuno M. et al. // Zeitschrift fur Kristallographie. -1995. -**210**. -P. 746–753.
10. Peltier V., Deniard P., Brec R. et al. // C. R. Acad. Sci. Paris. -1998. -1. Ser. IIc. -P. 57–62.
11. Arakcheeva A., Chapuis G., Petricek V. et al. // Acta Crystallogr. Sect. B. -2003. -**B59**. -P. 17–27.
12. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. -Новосибирск: Наука, 1981.
13. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
14. Pakhomov V.J., Fedorov P.M., Okunera A.S. et al. // Koord. Khim. -1977. -3. -P. 765–767.
15. Kravchenko V.B. // Zh. Strukt. Khim. -1971. -12. -P. 1108–1110.
16. Tang X.-J., Lachgar A. // Inorg. Chem. -1998. -37. -P. 6181–6185.
17. Lii K.-H., Ye J.J. // J. Solid State Chem. -1997. -131. -P. 131–137.
18. Tang X.-J., Lackgar A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1996. -622. -P. 513–517.
19. Lii K.-H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1996. -№ 3. -P. 815–818.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
НТК „Інститут монокристалів” НАН України, Харків

Надійшла 27.09.2009

УДК 66:628.1

Г.И. Гринь, Е.А. Семенов

ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНИТОВ НИКЕЛЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГИДРОКСИДОВ Mn(II) И Ni(II) В ПРИСУТСТВИИ H_2O_2

Обобщены известные и получены новые данные по осаждению соединений марганца и никеля из растворов в нейтральных и слабощелочных растворах. Изучено влияние на осаждение гидроксидов марганца и никеля концентрации реагентов, температуры и времени осаждения. Установлено, что в присутствии H_2O_2 происходит значительное соосаждение соединений марганца и никеля из растворов, по сравнению с осаждением без H_2O_2 .

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к двойным оксидам и гидроксидам некоторых металлов, таких, как, литий, медь, кобальт, марганец, никель, в Украине и за ее преде-

лами. Известно, что эти соединения обладают ценными свойствами, в том числе и полупроводниковыми. Поэтому они находят широкое применение в полупроводниковой технике в качестве

© Г.И. Гринь, Е.А. Семенов, 2010

материалов для сенсоров, терморезисторов и т.д. Одним из таких примеров может служить двойной оксид никеля и марганца NiMn_2O_4 [1—4].

Авторы работ [3—4] изучали превращения в системе $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Mn}(\text{OH})_2$ при температуре 20—1100 °С. Гидроксиды $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ были получены из водного раствора их солей химическим осаждением при мольном соотношении в осадке $\text{Ni}(\text{OH})_2 : \text{Mn}(\text{OH})_2 = 2:1$. После фильтрации суспензию нагревали до указанных выше температур. Были установлены параметры образования следующих марганцево-никелевых соединений: Ni_6MnO_8 , NiMnO_3 , NiMn_2O_4 , $(\text{Ni}, \text{Mn})_3\text{O}_4$.

В работе [5] изучали фазовые превращения при термообработке системы $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Mn}(\text{OH})_2$ при различных мольных соотношениях $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$. При нагревании в указанной системе были установлены параметры образования NiMn_2O_4 . Для водных растворов определено, что при длительном кипячении полученной суспензии смеси гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при соотношении 1:2 конечным продуктом является только NiMn_2O_4 , при других соотношениях продукты кипячения различные. В качестве продуктов осаждения при кипячении суспензии гидроксидов авторы выделяют: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, гидрогаусманит, NiMn_2O_4 .

Авторы работы [6], используя термогидролиз в среде воздуха и водяного пара из смеси хлоридов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ при их мольном соотношении 1:2, при 600 °С в течение 25—30 мин синтезировали NiMn_2O_4 .

Для получения материала, применяемого в производстве электрических источников питания, добавляли H_2O_2 при осаждении в растворы, содержащие ионы марганца и никеля для окисления $\text{Mn}(\text{II})$ [4]. Нами было сделано предположение о возможности образования манганитов никеля при осаждении из водных растворов гидроксидов марганца и никеля путем окисления $\text{Mn}(\text{II})$ пероксидом водорода в нейтральных и щелочных средах. Данных по влиянию концентрации реагентов, pH, температуры, времени на осаждение NiMnO_3 и NiMn_2O_4 в литературе нами не найдено.

Цель этой работы — изучение возможности получения манганитов никеля при осаждении гидроксидов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ в присутствии H_2O_2 в нейтральных и слабощелочных средах.

Для исследований использовали растворы соответствующих солей $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

квалификации ч.д.а. Приготовленные растворы содержали 1—30 г/л марганца и 0.75—20 г/л никеля. Во всех экспериментах в растворе выдерживали мольное отношение Ni к Mn , равное 1.1—1.5. Содержание ионов никеля и марганца в растворах контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрофотометра марки AAS3 фирмы Carl Zeiss. Изменение концентрации ионов водорода в растворе и окислительно-восстановительного потенциала раствора измеряли с помощью pH-метра типа pH-чекер 1 и ORP-метр фирмы Hanna Instrument. Перемешивание в реакционном объеме осуществляли магнитной мешалкой с контролируемым числом оборотов. Концентрацию ионов водорода в растворе изменяли добавлением мелких порций по 0.1—0.2 см³ раствора NaOH [7].

Изучение влияния pH на изменение концентрации ионов марганца и никеля в растворе и степень осаждения (α) проводили при концентрации ионов марганца 1002.00—988.70 мг/л, никеля — 905.57—754.70 мг/л и температуре 295 К.

Влияние температуры на степень осаждения гидроксидов марганца и никеля из растворов: концентрация ионов марганца — 1.0035 г/л, никеля — 0.7593 г/л, pH 9.0, время осаждения 0.5 ч. Исследования проводили без добавления H_2O_2 и в присутствии 2.072 г/л H_2O_2 .

Влияние времени на осаждение гидроксидов марганца и никеля исследовали для растворов, содержащих 1.0035 г/л марганца, 0.7593 г/л никеля, при pH 9.0, температуре 295 К и концентрации H_2O_2 2.072 г/л.

Твердофазные продукты осаждения (гидроксиды металлов) промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 60—100 °С в сушильном шкафу (СНОЛ-3,5). Продукты анализировали с использованием рентгенофазового анализа (установка ДРОН-3М) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и инфракрасной спектроскопии прессованных с KBr образцов (спектрофотометр Sperecord M80). Исследованию подвергали только свежееосажденные осадки.

Известно свойство $\text{Mn}(\text{OH})_2$ к соосаждению из растворов с гидроксидами $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которое объясняется близостью pH осаждения гидроксидов. При осаждении из растворов, содержащих ионы марганца и цинка, вследствие быстрого старения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ происходит дальнейшее взаимодействие компонентов с образованием ZnMnO_3 [8]. Из работы

Влияние pH на остаточную концентрацию (C , мг/л) ионов марганца и никеля в растворе, степень осаждения (α , %)

Осаждение без H_2O_2					Осаждение в присутствии H_2O_2				
pH	C_{Mn}	C_{Ni}	α_{Mn}	α_{Ni}	pH	C_{Mn}	C_{Ni}	α_{Mn}	α_{Ni}
6.20	1002.00	754.70	0.00	0.00	6.20	988.70	905.57	0.00	0.00
6.85	1002.00	754.70	0.00	0.00	6.35	988.70	905.57	0.00	0.00
7.95	884.50	459.30	11.73	39.14	6.70	988.70	905.57	0.00	0.00
8.50	660.30	57.30	34.10	92.41	8.00	178.70	13.78	81.93	98.48
9.00	605.30	19.10	39.59	97.47	8.50	71.06	2.41	92.81	99.73
9.05	510.29	16.91	49.07	97.76	8.90	17.55	1.18	98.22	99.87
9.40	306.00	4.20	69.46	99.44	9.55	0.38	0.21	99.96	99.98
9.85	49.20	2.40	95.09	99.68	9.85	0.01	0.27	100.00	99.97

Е.Я. Роде известно, что при окислении иона Mn^{2+} пероксидом водорода в зависимости от условий образуется либо $MnOOH$, либо MnO_2 или их смесь. Поэтому вероятность образования химического соединения, например $NiMn_2O_4$, при осаждении в присутствии H_2O_2 может возрастать.

Результаты изучения влияния pH на изменение концентрации ионов марганца и никеля в растворе и степень осаждения (α , %) показаны в таблице. Из полученных данных видно, что в присутствии пероксида водорода происходит значительное снижение концентрации обоих металлов в растворе, по сравнению с осаждением в его отсутствие. В отсутствие H_2O_2 степень осаждения для двух металлов ($\alpha = 95\%$) достигается только при $pH \geq 9.85$, в присутствии 0.66 г/л H_2O_2 уже при $pH \geq 8.70$ достигается их значительное осаждение. Это может быть объяснено химическим взаимодействием между соединениями никеля и марганца, в результате которого образуется малорастворимое соединение $NiMn_2O_4$.

Известно, что свежесозаженная смесь гидроксидов $Ni(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$ в соотношении 1:2 рентгеноаморфна [5]. По результатам исследований [4] для этой системы при соотношении $Ni(OH)_2 : Mn(OH)_2 = 2:1$ высушенные при 60 °С продукты осаждения аморфны, а просушенные при 200 °С содержат 83 % аморфных продуктов.

Исследование состава продуктов, полученных при pH 8.50–9.0, без добавления H_2O_2 перед осаждением и в его присутствии методом рентге-

нофазового анализа показало, что в продуктах осаждения всегда присутствует $\alpha\text{-}3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Пики на дифрактограммах размыты, при этом идентифицировать какие-либо соединения марганца, а также манганиты никеля не удалось.

В работах [5, 9, 10] авторы приводят и описывают результаты ИК-спектроскопии $NiMn_2O_4$, $ZnMn_2O_4$ и $\beta\text{-}Mn_3O_4$. Для перечисленных соединений при значении волнового числа $\nu = 400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ характерно наличие только двух полос поглощения — 520 и 630 см^{-1} .

Результаты анализов ИК-спектроскопии продуктов осаждения, полученных при pH 9.0, температуре 298 К и времени осаждения 1 ч, как в отсутствие H_2O_2 , так и при его содержании 0.66 г/л, показаны на рис. 1. На спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для гидроксидов марганца, никеля, а также для воды. Кроме этого, продукты осаждения, полученные в отсутствие H_2O_2 , характеризуются наличием ионов CO_3^{2-} , что объясняется легкой карбонизацией осадка и со-

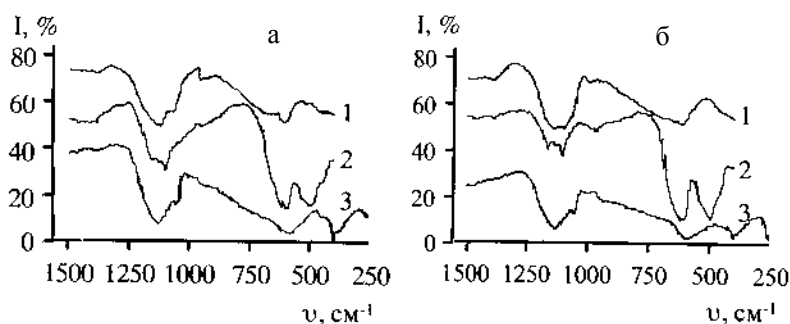


Рис. 1. ИК-спектры гидроксидов никеля (1), марганца (2) и смеси гидроксидов (3), полученных при осаждении в отсутствие (а) и в присутствии (б) H_2O_2 .

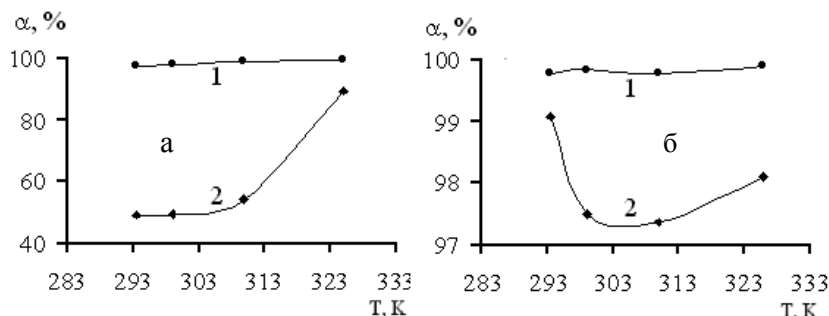


Рис. 2. Осаждение соединений никеля (1) и марганца (2) в отсутствие (а) и в присутствии (б) H_2O_2 .

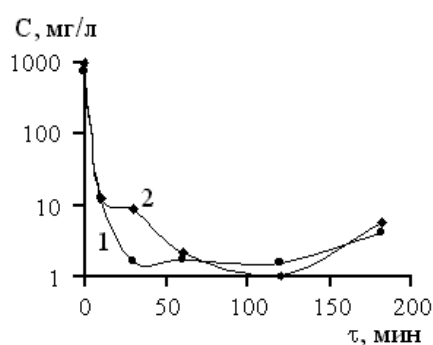


Рис. 3. Влияние времени на осаждение соединений никеля (1) и марганца (2).

гласуется с данными других исследователей. На ИК-спектрах у образца, полученного в отсутствие H_2O_2 , имеются еще и полосы поглощения 400 и 585 см^{-1} , а у образца, синтезированного в присутствии H_2O_2 , вместо полосы 585 см^{-1} имеется полоса поглощения 600 см^{-1} [11].

В работе [4] с помощью ИК-спектроскопии было установлено, что осадки, прокаленные при 600°C , имеют состав: 8 % аморфных компонентов, 47 % Ni_6MnO_8 , 45 % $NiMnO_3$. При этом на спектрах, кроме полос 460 и 500 см^{-1} , имеется широкая полоса $570\text{—}610\text{ см}^{-1}$, как и в результатах наших экспериментов.

Данные по осаждению гидроксидов марганца и никеля из растворов при температурах $293\text{—}333\text{ K}$ представлены на рис. 2.

Ход кривой 2 на рис. 2, а можно объяснить увеличением скорости окисления ионов марганца кислородом воздуха с ростом температуры, в результате чего образуются $MnOOH$ и Mn_3O_4 , менее растворимые, чем $Mn(OH)_2$. Наличие минимума для марганца (кривая 2) на рис. 2, б можно объяснить увеличением скорости разложения H_2O_2 , а отсюда уменьшением ее концентрации в раство-

ре с увеличением температуры. Увеличение степени осаждения при температуре более 313 K на этой же кривой объясняется возрастанием скорости окисления ионов марганца.

Результаты исследований по изучению влияния времени на осаждение гидроксидов марганца и никеля представлены на рис. 3, из которых видно, что при достижении времени осаждения 120 мин в растворе наблюдается минимальная концентрация ионов металлов. При дальнейшем увеличении времени осаждения концентрация ионов металлов в растворе возрастает, что можно объяснить растворяющей способностью H_2O_2 по отношению к гидроксидам металлов.

Авторы работы [12] при изучении осаждения $Ni(OH)_2$ и $Ni(OH)_2 \cdot NiCO_3$ в присутствии H_2O_2 объясняют это явление так же: H_2O_2 растворяет более мелкие частицы, что впоследствии способствует образованию более крупных частиц.

Таким образом, в проведенной работе получены новые данные по осаждению гидроксидов марганца и никеля при их одновременном присутствии в растворе. Обнаружено, что при осаждении соединений марганца и никеля из растворов в присутствии H_2O_2 происходит увеличение степени осаждения гидроксидов марганца и никеля из растворов. Методом ИК-спектроскопии косвенно установлено взаимодействие между гидроксидными соединениями марганца и никеля с возможным образованием манганитов никеля. Показано, что H_2O_2 проявляет легкую растворяющую способность по отношению к гидроксидам марганца и никеля.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено відомі та отримано нові дані з осадження сполук мангану та нікелю з розчинів у нейтральних та слаболужних розчинах. Досліджено вплив на осадження гідроксидів мангану та нікелю концентрації реагентів, температури та часу осадження. Встановлено, що у присутності H_2O_2 відбувається значне соосадження сполук мангану та нікелю з розчинів, у порівнянні з осадженням без H_2O_2 .

SUMMARY. Are generalized known and are received the new data on precipitation of compounds of manganese and nickel from solutions in neutral and alkaline solutions. Influence on precipitation of hydroxide manganese and nickel of concentration of reagents, temperatures and

time of precipitation is investigated. It is established, that in presence H_2O_2 occurs significant coprecipitation compounds of manganese and nickel from solutions, in comparison with precipitation without H_2O_2 .

1. Rongji Chen, Zavalij P.Y., Whittingham M.S. et al. // J. Mater. Chem. -1999. -9. -P. 93—100.
2. Bodak O., Akselrud L., Demchenko P. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -347. -P. 14—23.
3. Frantisek K., Tomas G., Dornicak V., Stopka P. // The 5th Conf. on Solid State Chemistry 2002, July 7th–12th 2002, Bratislava, Slovak Republic.
4. Kovanda F., Grygar T., Dornicak V. et al. // J. Solid State Sci. -2003. -5. -P. 1019—1026.
5. Новосадова Е.Б., Чалый В.П. // Неорган. материалы. -1976. -12, № 9. -С. 1618—1622.
6. Мильнер А.А., Путивльский В.В., Запольский А.К. // Химия и технол. воды. -1983. -5, № 4. -С. 343—347.
7. Семенов Е.А. // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Харьков, 2005.
8. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. -М.: Химия, 1970.
9. Чалый В.П., Новосадова Е.Б. // Неорган. материалы. -1971. -VII, № 7. -С. 1192—1195.
10. Чалый В.П., Новосадова Е.Б. // Укр. хим. журн. -1970. -№ 8. -С. 755—759.
11. Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А. // Вісн. НТУ "ХПІ". Зб. наук. праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічні технології та екологія. -Харків: НТУ "ХПІ", 2004. -№ 14. -С. 11—14.
12. Максін В.И., Стандритчук О.З., Ахмедов М.И., Валуйская Е.А. // Химия и технол. воды. -1986. -8, № 6. -С. 12—15.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"

Поступила 10.06.2009

УДК 547.1'128:66.011.004.12

С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛКОКСИТИТАНАТОВ ПО ИХ ХИМИЧЕСКОМУ СТРОЕНИЮ

Исходя из строения кристаллической фазы двуокиси титана в рутиле и параметра ее растворимости с использованием метода атомных инкрементов выполнены расчеты ван-дер-ваальсового объема и эффективной энергии когезии атома титана, корректность которых проверена по известным параметрам тетрабутоксититана. Проведена оценка основных физико-химических характеристик ряда алкоксититанатов, используемых в синтезе олигомеров и полимеров.

За последние годы вследствие возрастающего практического значения элементоорганических соединений наблюдается быстрое развитие их химии и технологии. Элементоорганические олигомеры и полимеры интересны как с практической, так и теоретической точки зрения, поскольку такие полимеры, содержащие неорганические элементы в цепях, относятся к первым представителям соединений из малоизученной области между органическими полимерами и неорганическими веществами. Элементоорганические соединения и полимеры на их основе должны уменьшить существенный качественный разрыв по таким свойствам, как термостойкость, эластичность, растворимость [1].

В настоящее время из элементоорганических

соединений практический интерес представляют эфиры ортотитановой кислоты и продукты их гидролиза — полиалкилтитанаты. В частности, тетрабутоксититан и полибутилтитанат используют как компоненты термостойких красок, они являются катализаторами отверждения эпоксидных полимеров и отвердителями полиорганосилоксанов, катализаторами различных реакций перекрестной сшивки и др. [1].

Лабораторные методы синтеза органических ортотитанатов известны с 50-х годов XX века [2], промышленные методы описаны в работах [1, 3]. Свойства наиболее широко исследованных алкоксититанатов приведены в табл. 1.

При синтезе олигомеров и полимеров на основе известных, а также вновь синтезируемых ал-

© С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко, 2010

Т а б л и ц а 1

Свойства алкоксититанатов

Соединение	d_{25}^* , г/см ³ [3]	$T_{\text{кип}}^*$, °C [3]*	n_D^{20} [3]**	μ , Дб [4]
Ti(ОСН ₃) ₄ (тетраметоксититан)	1.1070	243 ⁵²	—	1.61
Ti(ОС ₂ Н ₅) ₄ (тетраэтоксититан)	1.1044	145 ⁸ ; 104 ¹	1.5051 ³⁵	1.50
Ti(ОС ₃ Н ₇) ₄ (тетрапропоксититан)	1.0329	171 ¹⁴	—	1.20
Ti(ОС ₄ Н ₉) ₄ (тетрабутоксититан)	0.9932	312 ⁷⁶⁰	1.4925	1.15

* Верхний индекс — давление, мм рт.ст., ** температура, °C.

коксититанатов необходимы значения их физико-химических характеристик (параметр растворимости, поверхностная энергии и др.), позволяющие рационально выбирать условия их синтеза и объективно прогнозировать дальнейшее применение полученных продуктов при создании композиционных материалов различного назначения. Такие характеристики в литературе отсутствуют, что в значительной степени усложняет процесс разработки новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств. В этой связи целью работы является определение некоторых важнейших параметров атома титана и алкоксититанатов с учетом приведенных в литературе экспериментальных данных и с использованием расчетного метода атомных инкрементов [5].

Согласно работам [5–7] одна из важнейших характеристик вещества — параметр растворимости — может быть рассчитана по формуле:

$$d_i = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}}, \quad (1)$$

где $\sum \Delta E_i^*$ — суммарная эффективная энергия когезии; $\sum \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсовый объем; N_A — число Авогадро. При этом суммарная эффективная энергия когезии (ЭЭК) состоит из инкрементов энергий когезии, которые для большинства групп атомов и межмолекулярных взаимодействий приведены в работе [5]. Однако инкремент ЭЭК для атома титана ΔE_{Ti}^* отсутствует в справочной литературе. Для оценки ΔE_{Ti}^* использовали известное значение параметра растворимости двуокиси титана рутильной модификации $\delta = 34.3$ (МДж/м³)^{1/2} [8], с учетом которого был рассчитан инкремент ΔE_{Ti}^* , исходя из струк-

туры кристалла рутила (табл. 2) — октаэдр Ti⁴⁺O₆, вытянутый вдоль некоторой кристаллографической оси [9]:

$$\sum \Delta E_i^* = \Delta E_{\text{Ti}}^* + 6\Delta E_{\text{O}}^* + \Delta E_d^*; \quad (2)$$

$$\sum \Delta V_i = \Delta V_{\text{Ti}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_1}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_2}} + 2\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_3}}, \quad (3)$$

где ΔE_{Ti}^* и ΔE_{O}^* , ΔV_{Ti} и $\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_1}}$, $\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_2}}$, $\Delta V_{\text{O-O}^{\text{A}_3}}$ — инкременты эффективной энергии когезии и ван-дер-ваальсового объема атомов титана и кислорода соответственно;

ΔE_d^* — инкремент диполь-дипольного взаимодействия.

Ван-дер-ваальсовый объем атома может быть рассчитан по формуле [5]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum \frac{1}{3}\pi h_i^2 \cdot (3R - h_i), \quad (4)$$

где h_i — высота сегмента, отсекаемого соседним атомом от ван-дер-ваальсового радиуса при образовании ковалентной связи:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \quad (5)$$

где R , R_i — ван-дер-ваальсовый радиус искомого и соседнего атома; d_i — длина ковалентной связи.

Согласно приведенным в работе [5] справочным данным, выполнены расчеты ван-дер-ваальсового объема атома титана и атомов кислорода, которые представлены в табл. 2.

Тогда ван-дер-ваальсовый объем двуокиси титана равен:

$$\Delta V_i = 8.96 + 2 \cdot 9.70 + 2 \cdot 9.79 + 2 \cdot 9.73 = 67.38 \text{ Å}^3.$$

Из формулы (1) суммарная эффективная энергия когезии вещества:

$$\sum \Delta E_i^* = \delta_i^2 \cdot N_i \cdot \sum \Delta V_i \quad (6)$$

и с учетом формул (6) и (2) получим:

$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = \delta_i^2 \cdot N_i \cdot \sum \Delta V_i - 6 \cdot \Delta E_{\text{O}}^* - \Delta E_d^*; \quad (7)$$

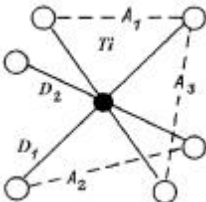
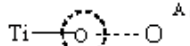
$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = 34.3^2 \cdot 0.6023 \cdot 67.38 - 6 \cdot 597.5 - 6800.37 = 37360.13 \text{ Дж/моль}$$

(в размерностях, приведенных в формуле (7), $N_A = 0.6023 \text{ моль}^{-1}$, $\Delta E_{\text{O}}^* = 597.5$, $\Delta E_d^* = 6800.37 \text{ Дж/моль}$ [5]).

Полученное расчетное значение ΔE_{Ti}^* про-

Т а б л и ц а 2

Данные расчета ван-дер-ваальсового объема атомов титана и кислорода в кристалле рутила

Инкременты (формула, описание)	R	R_i	d_p , Å [9]	h_p , Å	ΔV_p , Å ³
	Å [5, 10]				
	1.46	1.36	$D_1=1.948$	0.414	$\Delta V_{Ti}=8.96$
		1.36	$D_1=1.948$	0.414	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
		1.36	$D_2=1.980$	0.399	
Атом титана связан с шестью атомами кислорода					
	1.36	1.46	$D_1=1.948$	0.458	$\Delta V_{O-O A_1}=9.70$
		1.36	$A_1=2.536$	0.092	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода-A ₁					
	1.36	1.46	$D_2=1.980$	0.441	$\Delta V_{O-O A_2}=9.79$
		1.36	$A_2=2.777$	0.029	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода-A ₂					
	1.36	1.46	$D_2=1.980$	0.441	$\Delta V_{O-O A_3}=9.73$
		1.36	$A_1=2.959$	0.120	
Атом кислорода связан с атомом титана и кислорода-A ₃					

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 3  — определяемый атом.

веряли на примере тетрабутоксититана (табл. 1), исходя из химического строения молекулы и имеющихся величин его физико-химических свойств (плотность, температура кипения, показатель преломления). С этой целью полученное значение ΔE_{Ti}^* сравнивали с аналогичным, рассчитанным с учетом имеющихся в литературе [5] формул для параметра растворимости вещества, а также приведенное в литературе [3] значение плотности тетрабутоксититана с расчетным, полученным с учетом показателя преломления [3] и молекулярной рефракции [5].

Параметр растворимости органических жидкостей и полимеров может быть определен по формуле [5, 11–14]:

$$d_i = \sqrt{\frac{\Delta H_i - RT}{V_m}}, \quad (8)$$

где ΔH_i — молярная скрытая энергия испарения; R — универсальная газовая постоянная; T — нормальная температура (25 °C); V_m — молярный объем:

$$V_m = M/d, \quad (9)$$

где M — молекулярная масса; d — плотность.

Приравняв (1) и (8) и возведя их в квадрат, получим следующее выражение для расчета $\sum \Delta E_i^*$ тетрабутоксититана:

$$\sum \Delta E_i^* = \frac{\Delta H_T - RT}{V_m} N_A \cdot \sum \Delta V_i. \quad (10)$$

Суммарная ЭЭК $\sum \Delta E_i^*$ и ван-дер-ваальсовый объем $\sum \Delta V_i$ тетрабутоксититана с учетом обозначений инкрементов, приведенных в [5], составляют:

$$\begin{aligned} \sum \Delta E_i^* = & \Delta E_{Ti}^* + 16\Delta E_C^* + 36\Delta E_H^* + \\ & + 4\Delta E_O^* + \Delta E_d^*; \end{aligned} \quad (11)$$

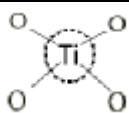
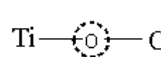
$$\begin{aligned} \sum \Delta V_i = & \Delta V_{Ti-O_4} + 4\Delta V_{Ti-O-C} + 4\Delta V_{C,39} + \\ & + 8\Delta V_{C,10} + 4\Delta V_{C,13} + 36\Delta V_{H,120}. \end{aligned} \quad (12)$$

Значения ΔV_{Ti-O_4} и ΔV_{Ti-O-C} рассчитаны по формулам (4) и (5) и представлены в табл. 3, остальные взяты из работы [5].

Тогда ван-дер-ваальсовый объем тетрабуток-

Т а б л и ц а 3

Данные расчета ван-дер-ваальсового объема инкрементов тетрабутоксититана

Инкременты (формула, описание)	R	R_i	$d_p, \text{ \AA}$	$h_p, \text{ \AA}$	$\Delta V_p, \text{ \AA}^3$
	$\text{ \AA} [5, 10]$		$[5, 15]$		
	1.46	1.36	2.04	0.371	$\Delta V_{\text{Ti-O}_4} = 10.7$
		1.36	2.04	0.371	
		1.36	2.04	0.371	
		1.36	2.04	0.371	
	1.36	1.46	2.04	0.409	$\Delta V_{\text{Ti-O-C}} = 6.3$
		1.80	1.50	1.073	
Атом кислорода связан с атомом титана и алифатическим атомом углерода					

сититана по формуле (12) составит:

$$\sum \Delta V_i = 10.7 + + 4 \cdot 6.3 + 4 \cdot 16.2 + 8 \cdot 13.1 + + 4 \cdot 17.2 + 36 \cdot 2.0 = 346.3 \text{ \AA}^3$$

Из формул (10) и (11) получим инкремент эффективной энергии когезии атома титана:

$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = \frac{\Delta H_T - RT}{V_m} \cdot N_A \cdot \sum \Delta V_i - 16 \Delta E_{\text{C}}^* - - 36 \Delta E_{\text{H}}^* - 4 \Delta E_{\text{O}}^* - \Delta E_d^* \quad (13)$$

Молярный объем тетрабутоксититана согласно формуле (9) равен $342.23 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для низкомолекулярных полярных соединений, не имеющих водородных связей, при отсутствии экспериментальных данных Кистяковский предложил уравнение для расчета молярной скрытой энергии испарения, дающее более точные результаты (погрешность не более 7 %) [16]:

$$\Delta H_T = 8.75 T_{\text{кип}} + R T_{\text{кип}} \cdot \ln T_{\text{кип}}, \quad (14)$$

где $T_{\text{кип}}$ — температура кипения жидкости. Для тетрабутоксититана $T_{\text{кип}} = 312^\circ \text{C}$ или 585 K , тогда: $\Delta H_T = 36108.29 \text{ кал/моль}$ или $151293.76 \text{ Дж/моль}$.С учетом рассчитанного значения ΔH_T по формуле (14) и значений ЭЭК составляющих формулы (13), взятых из работы [5], получим:

$$\Delta E_{\text{Ti}}^* = \frac{15129.376 - 8.314 \cdot 298}{342.23} \cdot 0.6023 \cdot 346.3 -$$

$$- 16 \cdot 2307.43 - 36 \cdot 199.86 - 4 \cdot 597.49 -$$

$$- 6800.37 = 37393.78 \text{ Дж/моль}.$$

Отклонение значения ΔE_{Ti}^* , полученного по формулам (13) и (7), составляет 0.09 %.Сравнение экспериментального значения плотности d тетрабутоксититана, приведенного в работе [3] (табл. 1), осуществляли с рассчитанным значением по данным молярной рефракции и показателю преломления [5]:

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{R},$$

где n — показатель преломления ($n = 1.4925$); R — молярная рефракция, которая рассчитывается как сумма значений инкрементов молярных рефракций групп атомов [5]; M — молекулярная масса тетрабутоксититана (339.9 г/моль). Для тетрабутоксититана $R = 16R_{\text{C}} + 36R_{\text{H}} + R_{\text{TiO}_4} = 16 \cdot 2.418 + 36 \cdot 1.1 + 20.63 = 98.92 \text{ см}^3/\text{моль}$; расчетное значение плотности составляет 0.9989 г/см^3 , его отклонение от экспериментального — 0.46 %.С учетом выполненных проверочных расчетов значение ЭЭК атома титана ΔE_{Ti}^* принято равным 37377.0 Дж/моль (среднее значение, полученное по формулам (7) и (13)).

В связи с перспективностью использования алкоксититанатов для синтеза на их основе олигомерных и полимерных материалов различного назначения [17] представляло интерес провести оценку ряда их параметров с использованием молекулярного дизайна [6], который предполагает расчленение молекулы соединения на базовые фрагменты и последующий расчет значений физико-химических характеристик этих фрагментов методом атомных инкрементов [5]. Такой подход [18] позволяет с определенной степенью точности прогнозировать физико-химические свойства синтезируемых новых полимерных материалов, содержащих в своей структуре базовые фрагменты алкоксититанатов (табл. 4). В табл. 5 представлены расчетные значения физико-химических характеристик ряда алкоксититанатов, синтез и свойства которых приведены в работе [17].

Анализ данных табл. 5 приводит к заключению, что увеличение ЭЭК алкоксититанатов с ростом длины алкоксирадикала у атома титана будет позитивно сказываться на прочностных ха-

Т а б л и ц а 4

Базовые фрагменты для расчета физико-химических характеристик титанорганических соединений и полимеров

Фрагмент	Расчетные формулы для определения и значения	
	$\Delta V_i, \text{\AA}^3$	$\Delta E_i^*, \text{ Дж/моль}$
	$\Delta V_{\text{Ti-O}_4} = 10.7$	$\Delta E_{\text{Ti}}^* + \Delta E_d^* = 44177.27$
$\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_{al}$	$\Delta V_{\text{Ti-O-C}} = 6.3$	$\Delta E_{\text{O}}^* = 597.5$
$\text{C}_{al}-\text{CH}_2-\text{C}_{al}$	$\Delta V_{\text{C},10} + 2\Delta V_{\text{H},120} = 17.1$	$\Delta E_{\text{C}}^* + 2\Delta E_{\text{H}}^* = 2707.2$
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},40} + 3\Delta V_{\text{H},120} = 26.3$	$\Delta E_{\text{C}}^* + 3\Delta E_{\text{H}}^* = 2907.0$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},13} + \Delta V_{\text{C},39} + 5\Delta V_{\text{H},120} = 43.4$	$2\Delta E_{\text{C}}^* + 5\Delta E_{\text{H}}^* = 5614.2$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	$\Delta V_{\text{C},10} + \Delta V_{\text{C},13} + \Delta V_{\text{C},39} + 7\Delta V_{\text{H},120} = 60.5$	$3\Delta E_{\text{C}}^* + 7\Delta E_{\text{H}}^* = 8321.3$

П р и м е ч а н и е.  или [] — определяемые атомы или фрагменты; обозначения инкрементов и их значения взяты из работы [5].

Т а б л и ц а 5

Физико-химические характеристики алкоксититанатов

Соединение	$M, \text{ г/моль}$	$\Sigma \Delta V_i, \text{\AA}^3$	$\Sigma \Delta E_i, \text{ Дж/моль}$	$\delta, (\text{МДж/м}^3)^{0.5}$	$\gamma, \text{ мДж/м}^2$
Ti (OC ₂ H ₅) ₄	227.9	209.5	69024.07	23.38	45.79
Ti (OC ₃ H ₇) ₄	283.9	277.9	79852.47	21.84	39.57
Ti (OC ₄ H ₉) ₄	339.9	346.3	90681.27	20.85	35.87
Ti (OC ₆ H ₁₃) ₄	451.9	483.1	112338.9	19.65	31.66
Ti (OC ₁₃ H ₂₇) ₄	843.9	961.9	188140.5	18.02	26.43
Ti (OC ₂₃ H ₄₇) ₄	1403.9	1645.9	296428.5	17.29	24.26
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_3 \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)} \end{cases}$	424.9	380.5	96095.67	20.47	32.43
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)}_2 \end{cases}$	509.9	414.7	101510.1	20.16	30.03
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)} \\ \text{(O-C}_6\text{H}_{13}\text{)}_3 \end{cases}$	594.9	448.9	106924.5	19.88	28.24
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_3 \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)} \end{cases}$	662.9	671.2	142118.1	18.75	27.69
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)}_2 \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)}_2 \end{cases}$	985.9	996.1	193554.9	17.96	25.04
Ti $\begin{cases} \text{(O-C}_4\text{H}_9\text{)} \\ \text{(O-C}_{23}\text{H}_{47}\text{)}_3 \end{cases}$	1308.9	1321	244991.7	17.55	23.73

П р и м е ч а н и е. Поверхностная энергия алкоксититанатов рассчитана по формуле $\gamma = C_j N_A \delta_i^2 \cdot (\Sigma \Delta V_i / m)^{1/3}$ [6], где C_j — коэффициент, зависящий от типа органического соединения ($C_j = 0.0751$ — для полярных соединений), m — число атомов в органическом соединении.

рактеристиках получаемых полимерных материалов на их основе. В то же время наблюдаемое снижение параметра растворимости алкоксититанатов затруднит выбор соответствующего растворителя при синтезе, например, полиуретановых защитных покрытий или при использовании данных веществ в качестве модификаторов пленочных материалов.

Частично эта проблема может быть решена путем использования алкоксититанатов с различной природой и количеством алкоксирадикалов у атома титана. При этом, увеличивая долю алкоксирадикалов меньшей длины, можно регулировать параметр растворимости алкоксититанатов при сохранении на достаточно высоком уровне их энергии когезии.

Таким образом, рассчитанные физико-химические характеристики алкоксититанатов позволяют с определенной степенью точности на стадии планирования эксперимента прогнозировать ряд их свойств, целенаправленно подойти к выбору алкоксититанатов для решения конкретной технической задачи, существенно сократить материальные расходы и время при проведении исследований.

РЕЗЮМЕ. Виходячи з будови кристалічної фази диоксида титану в рутилі та параметру його розчинності з використанням методу атомних інкрементів, виконані розрахунки ван-дер-ваальсового об'єму та ефективної мольної енергії когезії атома титану, коректність яких перевірена за відомими параметрами тетрабутоксититану. Проведено оцінку основних фізико-хімічних характеристик ряду алкоксититанатів, які використовуються у синтезі олігомерів і полімерів.

SUMMARY. Coming from the structure of crystalline phase of titan dioxide in a rutile and parameter of its solubility with the use of method atomic inkrements the values of van-der-vaals volume and effective energy cohesion of atom titan are expected, correctness of which is tested on the known parameters of tetrabutoksitan. The

estimation of basic physical and chemical descriptions of row alkoksitanats, used in a synthesis oligomers and polymers is conducted.

1. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. - М.: Химия, 1973.
2. Ногина О.В., Фрейдлина Р.Х., Несмеянов А.Н. // Изв. АН СССР. -1950. -№ 3. -С. 327—331.
3. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана: Пер. с англ. / Под ред. О.В. Ногиной. -М.: Мир, 1969.
4. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. -М.: Высш. шк., 1965.
5. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. -М.: Химия, 1983.
6. Аскадский А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1995. -37Б. -№ 2. -С. 332—357.
7. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров: Т.1. Атомно-молекулярный уровень. -М.: Научный мир, 1999.
8. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. -Л.: Химия, 1986.
9. Дмитриева Л.В., Воротилова Л.С., Подкорытов И.С., Шеляпина М.Е. // Физика тв. тела. -1999. -41. -Вып. 7. -С. 1204—1206.
10. Адеева Л.Н. Кристаллохимия: Практикум. -Омск: Издательско-полиграфический отдел ОмГУ, 2004.
11. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. -М.: Химия, 1972.
12. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. -М.: Мир, 1991.
13. Smallwood I.M. Handbook of organic solvent properties. -London: Arnold, 1996.
14. Wypych G. Handbook of solvent. -Toronto; New York: Chemtec, 2001.
15. Зайцев К.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Москва, 2006.
16. Рид Р.С., Паусниц Д.П., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей: Справочник. -М.: Мир, 1978.
17. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 2. -С. 68—71.
18. Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В. и др. // Там же. -2007. -№ 2. -С. 143—148.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 30.04.2009

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ
УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛАБОСВЯЗАННЫЕ π -СИСТЕМЫ ***

Представлены результаты теоретического расчета характеристик взаимодействия статического электрического поля и молекулярной системы (электронные дипольные поляризуемости и гиперполяризуемости). Теоретические методы апробированы на примере органических систем, содержащих двойную и тройную связи, а также ароматические циклы. Основное внимание уделено особенностям описания гиперполяризуемостей взаимодействующих π -электронных подсистем. Показана значительная эффективность теории связанных кластеров в сравнении с методом Хартри–Фока, с теорией возмущений второго порядка и методом полного конфигурационного взаимодействия. Рассчитанные значения π -гипер(поляризуемостей) соответствуют экспериментальным данным.

Молекулярные соединения с большими значениями нелинейно-оптических характеристик представляют интерес для лазерной техники, фотоники и при создании устройств обработки (передачи) информации. Обзор нелинейно-оптических свойств различных соединений демонстрирует богатое разнообразие явлений, происходящих при возбуждении вещества электрическим полем световой волны [1, 2]. Исследования этих свойств, в сочетании с возможностями современной технологии, создают основу для разработки оптических модуляторов и переключателей, необходимых для производства оптоэлектронных приборов.

При изучении эффектов нелинейности высокого порядка (например, генерации третьей гармоники) основное внимание уделяется органическим материалам (полимерам), которые содержат в своей структуре сопряженные фрагменты. Подобные системы характеризуются большой “подвижностью” делокализованной π -электронной оболочки молекул, которая отвечает за высокие значения коэффициентов нелинейности. В связи с этим возникает проблема адекватного квантово-химического описания электронных поляризуемостей и особенно гиперполяризуемостей π -сопряженных молекул и полимеров (см., например, обзоры [1, 3]). Следует отметить, что большинство расчетов (как правило, полуэмпирических) проводится с использованием ограниченного метода Хартри–Фока (restricted Hartree–Fock, RHF (согласно распространенной в настоящее время практике мы используем англоязычные аббревиатуры для обо-

значения квантово-химических методов)). Вместе с тем известно [4–6], что учет корреляционных эффектов (то есть учет эффектов межэлектронного взаимодействия вне рамок RHF) является важным моментом в проблеме адекватного описания гипер(поляризуемостей). При этом полный учет корреляционных эффектов эквивалентен точному решению уравнения Шредингера в рамках выбранной расчетной схемы. Данный подход реализуется в методе полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI). Разумеется, расчет FCI может быть проведен лишь для небольших систем. Таким образом, актуальной представляется задача нахождения приближенного, но вместе с тем и эффективного, расчетного метода. При этом приближенную схему желательно реализовать в рамках такой модели, которая позволяет делать оценки гиперполяризуемостей для многоатомных систем (вплоть до нанотрубок, больших фрагментов полимеров, супрамолекулярных структур). В связи с этим в настоящей работе исследуются возможности эффективного метода связанных кластеров (Coupled Cluster, CC [7, 8]). Данный метод превосходно зарекомендовал себя в неэмпирической квантовой химии, однако возможности его использования в рамках полуэмпирических подходов изучены мало. Для решения этой задачи ранее [9] нами была разработана соответствующая компьютерная программа — π CC, позволяющая проводить π -электронные (гамильтониан Паризера–Парра–Попла) расчеты методом CC, включающим однократные

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант F25-4/013).

и двукратные возбуждения (CC singles and doubles, CCSD). Программа содержит также блоки для расчета поляризуемостей в рамках метода RHF, теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (Moller–Plesset, MP2) [10] и FCI [11]. Особо интересны сравнения результатов метода CCSD с данными MP2, поскольку последний является наиболее распространенным и простым методом учета электронной корреляции, не требующим значительных затрат вычислительной техники.

В настоящей работе указанный набор методов использован при расчете гипер(поляризуемостей) ряда модельных π -систем. Среди них — соединения с двойной, тройной связями и ароматические соединения. Следует отметить, что π -электронное приближение вполне адекватно при рассмотрении гиперполяризуемостей, поскольку вклады σ -электронной оболочки молекул в этот параметр относительно невелики. Так, согласно [12], на основании данных о вторых гиперполяризуемостях (γ) алканов, оценки для σ -связевых инкрементов можно представить в виде: $\gamma_{\sigma}(\text{C–C}) \approx 220$, $\gamma_{\sigma}(\text{C–H}) \approx 240$ ат.ед. Отсюда легко получить относительную оценку σ - и π -вкладов. Например, для полиена, содержащего 18 углеродных атомов ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}$), экспериментальная оценка средней гиперполяризуемости γ составляет $11.3 \cdot 10^3$ ат.ед. [13]. Таким образом, σ -вклад в среднюю вторую гиперполяризуемость оказывается менее 1 %.

Как уже говорилось выше, в расчетах поляризуемостей и гиперполяризуемостей мы используем π -электронное приближение Паризера–Парра–Поппа. При этом кулоновские эффекты учитываются с помощью эмпирической формулы Оно (Ohno), согласно которой двухэлектронный интеграл отталкивания есть функция расстояния (R) и в атомной системе единиц может быть представлен следующим образом:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{C^2 + R_{\mu\nu}^2}}, \quad (1)$$

где параметр C выражается через одноцентровые интегралы: $C = 2/(\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \langle \nu\nu | \nu\nu \rangle)$. Индексы μ и ν нумеруют $2p_z$ -орбитали атома углерода.

В теории MP2 эффекты межэлектронного взаимодействия оцениваются посредством вычисления соответствующих поправок к хартри-фоковской энергии. Величина такой поправки имеет вид:

$$\Delta E_{\text{MP2}} = \sum_1 \frac{|\langle 0 | V | \Psi_1 \rangle|^2}{E_0 - E_1}, \quad (2)$$

где V — оператор возмущения (межэлектронного взаимодействия); $|\Psi_1\rangle$ — двукратно возбужденная относительно хартри-фоковского детерминанта $|0\rangle$ конфигурация, а $E_0 - E_1$ — разность орбитальных сумм, соответствующих детерминантам $|0\rangle$ и $|\Psi_1\rangle$. Детальное описание многочастичной теории возмущений можно найти в работе [10]. Теория CC (и ее распространенный вариант CCSD) является более сложной концепцией [7, 8, 10]. Строение волновой функции метода CCSD имеет вид:

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)|0\rangle, \quad (3)$$

где операторы $\hat{T}_1$ и $\hat{T}_2$, действуя на хартри-фоковское состояние $|0\rangle$, генерируют суперпозиции соответственно однократных и двукратных возбуждений. Поскольку эти операторы находятся под экспонентой, то разложение (3) содержит также нелинейные компоненты:

$$\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots$$

Таким образом, теория CCSD, оперируя лишь амплитудами при однократных и двукратных возбуждениях, в факторизованном виде учитывает также трехкратные ($\hat{T}_1\hat{T}_2$) и четырехкратные ($\hat{T}_2^2$) конфигурации. Это приводит к учету значительной доли корреляционных эффектов и рамерной согласованности по энергии [10].

Явное включение в уравнение (3) конфигураций всех возможных кратностей соответствует методу FCI. Так, для N -электронной системы точная FCI-волновая функция в форме кластерного разложения представлена в следующем виде:

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N)|0\rangle. \quad (4)$$

Следует отметить, однако, что эта волновая функция более известна в линейной форме:

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N)|0\rangle. \quad (5)$$

Для описания энергии системы в однородном статическом электрическом поле с напряженностью $\vec{\epsilon} \equiv (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$ используют разложение Букингема [14]:

$$E(\vec{\epsilon}) = E(0) - \mu_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \epsilon_i \epsilon_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l + \dots \quad (6)$$

Коэффициенты μ_i , α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} — компоненты дипольного момента, поляризуемости, а также первой и второй гиперполяризуемостей соответственно ($i, j, k, l = x, y, z$); $E(0)$ — энергия системы

без электрического поля. Искомые (гипер)поляризуемости α_{ij} , γ_{ijkl} вычисляли методом конечного поля. Для его реализации рассчитывали энергию системы при различных значениях поля $\epsilon_i = 0, \pm h, \pm 2h, \pm 3h$, $h \sim 0.001$ ат.ед. При этом в гамильтониан системы вносили соответствующую поправку:

$$H(\vec{\epsilon}) = H(0) + \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}, \quad (7)$$

здесь $H(0)$ — невозмущенный гамильтониан, а $\vec{r}$ — оператор координаты.

Затем проводилось численное дифференцирование энергии. Таким образом, вторая и четвертая производные (6) соответствуют α_{ij} и γ_{ijkl} . Средние значения этих величин имеют вид:

$$\begin{aligned} \langle \alpha \rangle &= \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}); \\ \langle \gamma \rangle &= \frac{1}{5}(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + \\ &\quad + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}). \end{aligned} \quad (8) \quad (9)$$

Отметим также, что для альтернантных углеводородов в π -электронном приближении (мы рассматривали только такие системы) $\mu_i = \beta_{ijk} = 0$.

Заметим, что стандартная теория CCSD предполагает последовательный расчет хартри-фоковских орбиталей для каждого возмущенного гамильтониана (7). Однако метод позволяет реализовать также вариант теории, когда один набор орбиталей (соответствующий нулевому электрическому полю) используется для расчета энергии при различных значениях напряженности электрического поля. Такой подход оказывается возможным в связи с тем, что метод CCSD включает однократные возбуждения в форме $\exp(\hat{T}_1)$, что, согласно теореме Таулеса [15], эквивалентно переходу к другому орбитальному набору (орбитальная релаксация). Такой вариант теории CCSD мы обозначаем как u-CCSD (unrelaxed CCSD).

В настоящей работе вычислены π -электронные дипольные поляризуемости и гиперполяризуемости ряда сопряженных систем (рис. 1). Расчеты показали (особенности π -параметризации см. в [9]), что CCSD позволяет адекватно описать электрические свойства транс-полиенов (структура А). Так, для $\langle \gamma \rangle$ полиенов мы получили следующие значения, приведенные в табл. 1. Расчеты полиенов проводили с учетом альтернирования C—C-связей. Для этого величины резонансных интегралов соседних C—C-связей вычисляли по формуле:

$$\beta_{\pm} = \beta_0(1 \pm t), \quad (10)$$

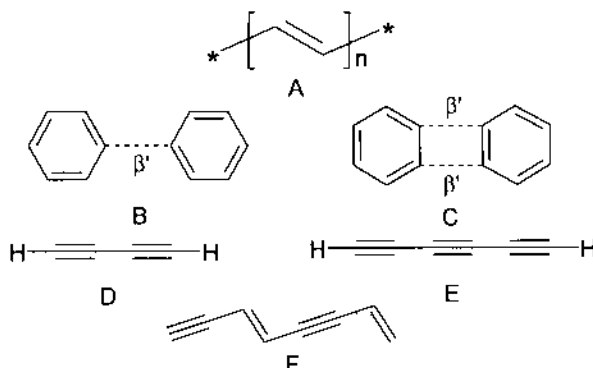


Рис. 1. Исследуемые структуры (А — полиены, В, С — два бензольных цикла в различных конфигурациях, D — бутadiин, E — гексатриин, F — фрагмент молекулы полиацетилена).

Т а б л и ц а 1

Средние гиперполяризуемости ($\langle \gamma \rangle$, 10^5 ат.ед.) линейных транс-полиенов $C_N H_{N+2}$

N=2n	RHF	MP2	CCSD	Эксперимент [13]
8	0.791	0.966	0.963	0.993
10	2.07	2.44	2.06	1.97
12	4.29	4.97	3.65	3.57
14	7.59	8.72	5.67	5.56
16	12.0	13.8	8.00	7.94
18	17.5	20.0	10.5	11.3

где параметр альтернирования $t = 0.1$ эВ, а $\beta_0 = -2.274$ эВ.

Рассчитанные величины гиперполяризуемостей, полученные в рамках CCSD, практически совпадают с экспериментальными данными. Так, средняя величина $\langle \gamma \rangle$ для полиена $C_{18}H_{20}$ в методе CCSD составляет $10.5 \cdot 10^5$ ат.ед., тогда как экспериментальное значение $\langle \gamma \rangle_{\text{exp}} = 11.3 \cdot 10^5$ ат.ед. Важно отметить, что RHF и MP2 существенно завышают $\langle \gamma \rangle$ и в целом описывают неверную (слишком резкую) зависимость $\langle \gamma \rangle$ от числа углеродных атомов. Вопрос об эффективности расчетных методов в описании молекулярных систем, состоящих из несвязанных (или слабосвязанных) π -подсистем, интересен в связи с необходимостью оценок нелинейно-оптических характеристик молекулярных кристаллов и наносистем. Для моделирования подобных структур мы провели расчет поля-

Т а б л и ц а 2

Средние р-поляризуемости ($\langle\alpha\rangle$, ат.ед.) и гиперполяризуемости ($\langle\gamma\rangle$, 10^3 ат.ед.) структур В и С при различных значениях резонансного интеграла b'

β'	Поляризуемость	RHF	MP2	CCSD	FCI
Структура В					
0	$\langle\alpha\rangle$	54.17	53.70	50.81	50.66
	$\langle\gamma\rangle$	2.1	2.2	8.3	8.3
-1.0	$\langle\alpha\rangle$	56.36	55.83	52.73	52.60
	$\langle\gamma\rangle$	8.9	9.1	14.8	15.0
-2.274	$\langle\alpha\rangle$	64.75	64.04	60.16	60.06
	$\langle\gamma\rangle$	26.4	28.3	36.3	36.6
Структура С					
0	$\langle\alpha\rangle$	54.34	53.87	50.99	50.86
	$\langle\gamma\rangle$	2.5	2.6	8.9	8.8
-1.0	$\langle\alpha\rangle$	57.32	56.89	53.77	53.68
	$\langle\gamma\rangle$	9.8	10.3	17.0	17.2
-2.274	$\langle\alpha\rangle$	69.31	69.12	64.83	64.80
	$\langle\gamma\rangle$	25.0	27.2	40.6	41.8

ризуемостей пары молекул бензола в двух геометрических конфигурациях (структуры В и С, рис. 1). Варьирование величины резонансного интеграла $\beta' = 0$ — -2.274 позволяет промоделировать переход от несвязанных систем двух бензольных ядер до бифенила (структура В) и бифенилена (структура С). Величины средних гипер(поляризуемостей) структур В и С представлены в табл. 2. Как видно, данные CCSD расчета практически полностью совпадают со значениями FCI, что еще раз указывает на преимущества CCSD в сравнении с методами MP2 и RHF. В случае структуры С MP2 и RHF значительно занижают величины $\langle\gamma\rangle$ и несколько переоценивают величины $\langle\alpha\rangle$. Существенно то обстоятельство, что CCSD характеризуется примерно равной точностью при различных значениях резонансного интеграла. Таким образом, метод позволяет адекватно описать как отдельные молекулы, так и комплексы.

Особое внимание в современной литературе уделяется соединениям, содержащим тройную углерод-углеродную связь. Такие углеводороды могут быть квалифицированы как слабосвязанные системы, по-

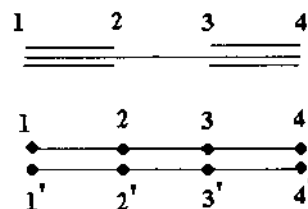


Рис. 2. Бутадиин (структура D) и его граф.

скольку содержат две "ортогональные" не перекрывающиеся π -электронные подсистемы. В связи с этим мы рассчитали (гипер)поляризуемости систем с тройной связью (рис. 1): 1,3-бутадиин (структура D), 1,3,5-гексатриин (структура E), а также фрагмент молекулы полидиацетилена (PDA, структура F). При расчете этих соединений нами использовалась модель, учитывающая наличие двух π -электронных подсистем. Так, для бутадиена (структура D) каждому углеродному атому приписываются две ортогональные π -орбитали (рис. 2). Перекрывание пар орбиталей внутри соответствующей подсистемы, в π -электронном приближении, моделируется введением определенных резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}$ и $\beta_{\mu'\nu'}$ (индексы μ и ν нумеруют атомы π -системы), при этом $\beta_{\mu\mu'} = \beta_{\nu\nu'} = 0$. Такой подход с успехом использовался нами ранее при расчете спиновых плотностей радикалов, содержащих тройную связь [16]. В

Т а б л и ц а 3

р-(Гипер)поляризуемости алкинов (ат.ед.) и относительная точность расчета при величине резонансного интеграла всех связей ($\beta_0 = -2.274$ эВ)

Метод	$\langle\alpha\rangle$	$\frac{\langle\alpha\rangle - \langle\alpha_{\text{FCI}}\rangle}{\langle\alpha_{\text{FCI}}\rangle}, \%$	$\langle\gamma\rangle, 10^3$	$\frac{\langle\gamma\rangle - \langle\gamma_{\text{FCI}}\rangle}{\langle\gamma_{\text{FCI}}\rangle}, \%$
Структура D				
RHF	30.83	15.6	2.8	-54.7
MP2	27.32	2.4	4.7	-23.3
CCSD	25.84	-3.2	4.6	-25.4
u-CCSD	24.65	-7.6	6.21	0.5
FCI	26.68	—	6.18	—
Структура E				
RHF	69.43	16.5	24.1	-47.6
MP2	61.37	3.0	36.5	-20.4
CCSD	56.86	4.6	34.7	-24.4
u-CCSD	54.32	-8.8	41.5	-9.5
FCI	59.60	—	45.9	—

табл. 3 представлены π -(гипер)поляризуемости алкинов и точность расчета относительно метода FCI. Следует отметить, что взаимодействие ортогональных π -подсистем является чисто корреляционным эффектом. Соответствующее достаточно точное описание таких взаимодействий присуще лишь эффективным методам. Поэтому тестирование возможностей приближенного метода CCSD является актуальной задачей. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что расчет CCSD заметно ближе к FCI по сравнению с RHF. Однако точность CCSD-расчета существенно ниже по сравнению с данными, приведенными в табл. 1 и 2. Интересно, что метод, который неявно включает эффекты орбитальной релаксации (u-CCSD) дает хорошее описание всех расчетных величин.

Т а б л и ц а 4

Средние поляризуемости и гиперполяризуемости $\langle g \rangle$, 10^4 ат.ед. PDA при величине резонансного интеграла всех связей $b_0 = -2.274$ эВ

Метод	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \gamma \rangle$
RHF	117.48	-25.0
MP2	28.77	329.7
CCSD	65.28	22.4
u-CCSD	64.70	14.8
FCI	67.46	15.3
Эксперимент [1] ($\omega=0.65$ эВ)	—	≈ 24

Еще один пример системы с тройной связью — фрагмент молекулы полидиацетилен (табл. 4). Расчеты средних поляризуемостей методами CCSD и u-CCSD дают значения, близкие к данным FCI. При расчете второй гиперполяризуемости по CCSD обнаруживается заметная ошибка, которая исправляется в u-CCSD. Выяснение причин столь высокой точности метода u-CCSD (или падение точности в CCSD) требует дополнительного исследования.

Таким образом, теория связанных кластеров продемонстрировала высокую точность в проблеме расчета поляризуемостей и гиперполяризуемостей молекулярных систем в сравнении с точным методом FCI, с одной стороны, и доступными экспериментальными данными — с другой. В дальнейшем мы предполагаем использование разработанной методики для расчета гиперполяри-

зуемостей функционализированных нанотрубок различной топологии.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати теоретичного розрахунку характеристик взаємодії статичного електричного поля та молекулярної системи (електронні дипольні поляризованості та гіперполяризованості). Теоретичні підходи тестовано на прикладі органічних систем, що містять подвійні та потрійні зв'язки, а також ароматичні цикли. Головну увагу приділено особливостям представлення гіперполяризованостей для взаємодіючих π -електронних підсистем. Продемонстровано значну ефективність теорії зв'язаних кластерів відносно методу Хартрі-Фока, теорії збурень та методу повної конфігураційної взаємодії. Отримані розрахункові значення поляризованості та гіперполяризованості добре співвідносяться з експериментальними даними.

SUMMARY. This paper presents electronic dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities calculated in the framework of couple cluster theory. A systematic study includes benzene hydrocarbons and organic systems with double and triple bonds. This work demonstrates the theoretical possibilities in calculations of hyper(polarizabilities) of π -electron interactive subsystems. The described couple cluster method provides polarizabilities and hyperpolarizabilities considerably better than the Hartree-Fock method, perturbation theory and almost as accurate as full configuration interaction method. A systematic study including small and medium size molecules demonstrates that the obtained hyperpolarizabilities are in good qualitative agreement with experimental data.

1. Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. -1994. -**94**. -P. 31—75.
2. Bredas J.L., Adant C., Tackx P. et al. // Ibid. -1994. -**94**. -P. 243—278.
3. Kanis D.R., Ratner M.A., Marks T.J. // Ibid. -1994. -**94**. -P. 195—242.
4. Bulat F.A., Toro-Labbe A., Champagne B. et al. // J. Chem. Phys. -2005. -**123**. -014319 (7 pages).
5. Педаш Ю.Ф., Иванов В.В., Лузанов А.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -1992. -**28**, № 1. -С. 21—24.
6. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Семенов А.Ю., Коняев Д.С. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2001. -№ 532. -Вип. 7(30). -С. 70—75.
7. Cizek J. // J. Chem. Phys. -1966. -**45**. -P. 4256—4266.
8. Kucharski S., Bartlett R.J. // Adv. Quant. Chem. -1986. -**18**. -P. 281—345.
9. Иванов В.В., Слепа Л.А., Клименко Т.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2007. -№ 770. -Вип. 15(38). -С. 195—200.
10. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. -М.: Мир, 1987.
11. Лузанов А.В., Иванов В.В., Педаш Ю.Ф. // Теорет. и эксперимент. химия. -1989. -**24**, № 6. -С. 659—664.

12. *Pierce B.M.* // J. Chem. Phys. -1989. -**91**. -Р. 791—811.
13. *Craig G.S.W., Cohen R.E., Schrock R.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**. -Р. 860—867.
14. *Buckingham A.D.* // Adv. Chem. Phys. -1967. -**12**. -Р. 107.
15. *Thouless D.J.* // Nuclear Physics. -1960. -Р. 225—232.
16. *Іванов В.В., Лузанов А.В.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 1. -С. 11—16.

Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.11.2008

УДК 541.127:542.943

О.І. Тарасенко, А.Г. Галстян, І.А. Чалиш

КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ГІДРОКСИТОЛУОЛІВ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ

Вивчено кінетику рідиннофазного окиснення гідрокситолуолів озонотрітрянною сумішшю в присутності ацетату кобальту (II) і кобальт-бромідного каталізатору. Показано, що участь гідрокситолуолів у реакції з озоном в оцтовій кислоті у вигляді відповідних ацетатів дозволяє отримувати в якості продуктів окиснення метильної групи ізомерні ацетоксибензойні кислоти. У випадку окиснення в присутності ацетату кобальту (II) селективність досягає 55–87 %, а при залученні до системи бромиду калію — 66–97 %. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу процесу, що дозволяє пояснити отримані результати.

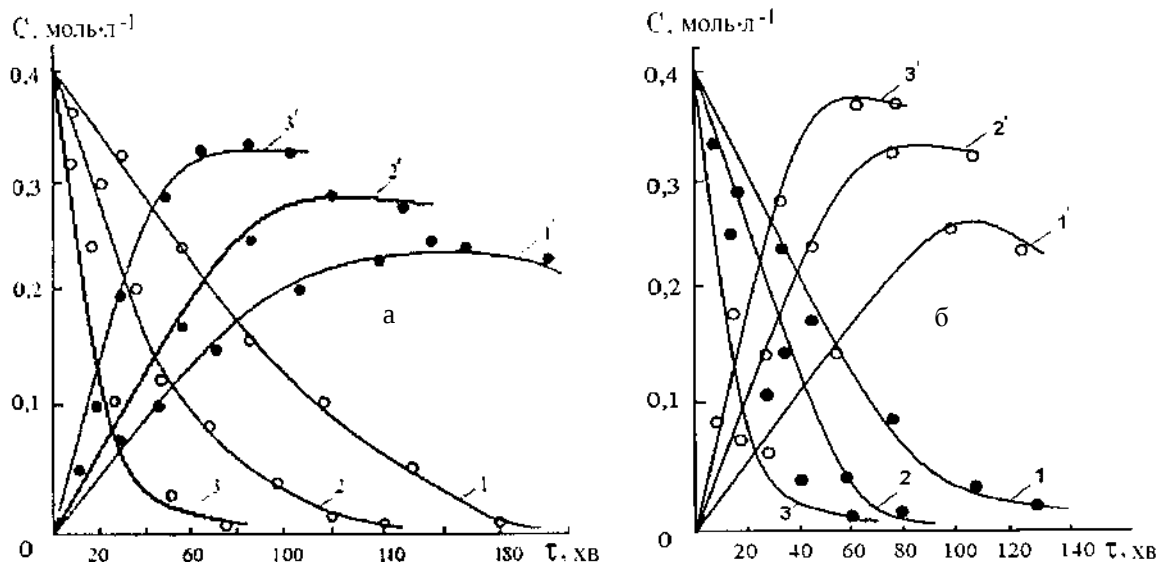
Реакція озону з гідрокситолуолами вивчена достатньо, лише відомо, що у тетрахлорметані атака озоном відбувається швидко ($k_{\text{ef}} = (0.9\text{—}2.2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) за вільною парою електронів кисню оксигрупи з подальшим руйнуванням ароматичного кільця і з утворенням лише аліфатичних продуктів — гліоксилового альдегіду, спирту і гліоксалевої кислоти [1—3]. Будь-які продукти ароматичного характеру в цих умовах не утворюються.

З метою отримання ароматичних продуктів окиснення гідрокситолуолів — гідроксибензилових спиртів, альдегідів і кислот, які широко використовуються у виробництві біологічно активних субстанцій і барвників [4, 5], були проведені дослідження озонолітичних перетворень гідрокситолуолів в оцтовій кислоті. Методики проведення експерименту і аналізів описані у роботі [6].

Як виявилось, основні закономірності озонування гідрокситолуолів в оцтовій кислоті такі ж, як і у тетрахлорметані, реакція перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{ef}} = (1.9\text{—}2.6) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) з утворенням в основному пероксидів аліфатичного характеру. Але після О-ацилювання субстратів ацетокситолуолів, які утворюються, мають значно нижчу реакційну здатність ($k_{\text{ef}} = (0.44\text{—}0.66) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), що свідчить про зміну напрямку атаки озоном — переважною стає реакція за ароматичним кіль-

цем (85—92 %) і, меншою мірою, по метильній групі з отриманням відповідних ацетоксибензойних кислот (6—13 %).

Селективність окиснення ацетокситолуолів по метильній групі в середовищі оцтової кислоти підвищується в присутності каталізатора — ацетату кобальту (II). При температурі 95 °С і концентрації каталізатора 0.18 моль·л⁻¹ вихід продуктів окиснення по метильній групі збільшується до 55—87 % (табл. 1). У продуктах реакції виявлені в основному відповідні ацетоксибензойні кислоти (рисунк, а). Відносно низька селективність у випадку окиснення 2-ізомеру (табл. 1), імовірно, пов'язана зі стеричним ефектом замісника. Характерним для каталітичної реакції є той факт, що окиснення не починається у відсутності озону, але в його присутності слідом за нетривалим індукційним періодом протікає з високою швидкістю. Якщо субстрат залучається до системи, в якій кобальт перебуває у формі Со(III), окиснення розвивається без індукційного періоду. Постачання озону до системи необхідно здійснювати безперервно, припинення його подачі приводить до загасання процесу: окиснення ацетокситолуолів і накопичення продуктів швидко припиняється, Со(III) переходить у Со(II). Початкова швидкість каталітичної реакції має перший порядок не тільки по каталі-



Кінетика окиснення ізомерних ацетокситолуолів озonom в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту (II) (а) і кобальт-бромідного каталізатора (б) при 95 °С: 1—3 — витрата 2-, 3-, 4-ацетокситолуолу. Цифри зі штрихом — накопичення відповідних ацетоксibenзойних кислот; C — концентрація ацетокситолуолу і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; τ — тривалість процесу окиснення, хв. $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$ моль·л⁻¹ (а); $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$; $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.10$; $[\text{KBr}]_0 = 0.10$ моль·л⁻¹ (б).

Т а б л и ц я 1

Вплив концентрації ацетату кобальту (II) на селективність окиснення ацетокситолуолу озonom по метильній групі ($[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$ моль·л⁻¹; $\nu = 30$ л·год⁻¹; $T = 95$ °С)

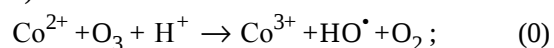
$[\text{Co}(\text{OAc})_2]$, моль·л ⁻¹	Селективність за CH_3 -гру- пою, %	$[\text{Co}(\text{OAc})_2]$, моль·л ⁻¹	Селективність за CH_3 -гру- пою, %
2-Ацетокситолуол		0.14	65.4
0.06	30.7	0.18	72.1
0.10	42.3	0.22	72.2
0.14	50.3	4-Ацетокситолуол	
0.18	55.0	0.06	53.9
0.22	55.2	0.10	69.4
3-Ацетокситолуол		0.14	78.0
0.06	39.3	0.18	87.0
0.10	54.5	0.22	87.1

затуру, але й по субстрату і озону:

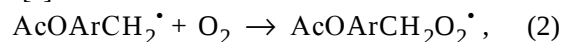
$$\frac{d[\text{ArCH}_3]}{d\tau} = k_{\text{ef}}[\text{ArCH}_3]_0[\text{Co}^{2+}]_0[\text{O}_3]_0.$$

Запобігання деструктивному окисненню аро-

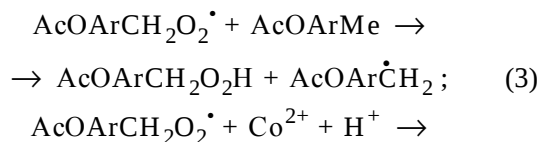
матичного кільця в умовах каталізу ацетатом кобальту (II) пояснюється тим, що озон у його присутності реагує не з органічною молекулою, а з відновленою формою кобальту (Co(II)), з утворенням активної форми каталізатора (Co(III)) (реакція (0)). Окиснена форма кобальту відновлюється по реакції з метильною групою субстрату (реакція (1)), залучаючи його до селективного окиснення (табл. 2):



Утворений за реакцією (1) ацетоксibenзильний радикал в атмосфері кисню (в озонופовітряній суміші при $[\text{O}_3]_{\text{T}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ $[\text{O}_2]_{\text{T}}/[\text{O}_3]_{\text{T}} = 22.5$) змінюється на ацетоксипероксидний радикал [7]:



подальше перетворення якого може включати наступні стадії [7—9]:

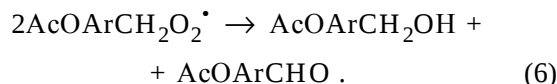


Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри каталітичної реакції озону з 4-ацетокситолуолом (умови див. на рисунку, а)

Реакція	k^* , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	W , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
(0)	$12.5 \cdot 10^3$	0.9
(1)	10^{-2}	$7.2 \cdot 10^{-4}$
(3)	1.8	$1.4 \cdot 10^{-6}$
(4)	10^3	$1.9 \cdot 10^{-5}$
(5)	10^2	$7.6 \cdot 10^{-8}$
(6)	$2 \cdot 10^8$	$7.2 \cdot 10^{-4}$
(9)	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$12.4 \cdot 10^{-4}$

* k_0 , k_1 , k_9 — дані авторів; значення k_3 , k_4 , k_6 обрані для толуолу [9], k_5 — для реакції $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_3$ [3]; концентрацію пероксидного радикалу в розрахунках оцінювали, виходячи з умови стаціонарності концентрацій реагуючих часток: $k_1[\text{AcOArMe}][\text{Co}^{3+}] = k_6[\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^\bullet]^2$, звідки $[\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^\bullet] = ((k_1[\text{AcOArMe}][\text{Co}^{3+}]/k_6)^{1/2} = 1.8 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹.

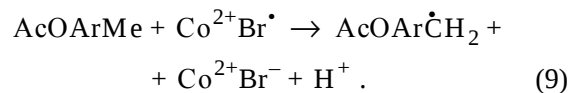
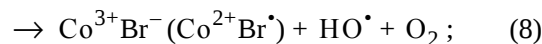
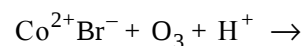
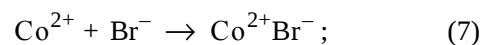


Передбачається, що утворені спирти і альдегіди (реакція (6)) далі окиснюються у відповідні ароматичні кислоти за аналогічною схемою.

Оціночні розрахунки кінетичних параметрів розглянутих реакцій для початкового моменту часу, коли ще відсутні продукти окиснення, показують (на прикладі 4-ацетокситолуолу, табл. 2), що при високих концентраціях субстрату (0.4 моль·л⁻¹) і ацетату кобальту (II) (0.18 моль·л⁻¹), низьких концентраціях озону ($4 \cdot 10^4$ моль·л⁻¹) і температурі 95°C , швидкості ініціювання $W_1 = k \cdot [\text{AcOArMe}]_0 \cdot [\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 10^{-2} \cdot 0.4 \cdot 0.18 = 7.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ і загибелі пероксидних радикалів $W_6 = k \cdot [\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^\bullet]^2 = 2 \cdot 10^8 \cdot (1.8 \cdot 10^{-6})^2 = 7.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ ненабагато відрізняються від сумарної швидкості окиснення субстрату ($W_{\text{еф}} = 3.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, знаходиться графічним методом [10], рисунок, а). Серед можливих реакцій продовження ланцюга (W_3 , W_4 і W_5) найшвидша — W_4 (табл. 2) ($W_4 = k \cdot [\text{AcOArCH}_2\text{O}_2^\bullet] \cdot [\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 10^3 \cdot 10^{-2} \cdot 1.8 \cdot 10^{-6} = 1.9 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹), але й вона на порядок нижча за W_1 і W_6 . Звідси витікає, що при

довжині ланцюга $\nu = W_{\text{еф}}/W_1 \approx 3.7 \cdot 10^{-4}/7.2 \cdot 10^{-4} \approx 0.5$ каталітична реакція озону з 4-ацетокситолуолом відбувається в режимі неланцюгової радикальної реакції.

Селективність окиснення ацетокситолуолів по метильній групі збільшується до 66—97 % у присутності ацетату кобальту (II) і броміду калію (рисунок, б). Відповідно до сучасних уявлень передбачається [7—9], що в системі утворюється кобальт-бромідний комплекс (реакція (8)), який має більш високу каталітичну активність, ніж $\text{Co}(\text{III})$ (табл. 2; реакції (1) і (9)):



Далі окиснення перебігає, як і у випадку каталізу ацетатом кобальту, в режимі неланцюгової радикальної реакції з утворенням відповідних ацетоксибензойних кислот.

Таким чином, показано, що в умовах каталітичного озонування ізомерних ацетокситолуолів в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту (II) і броміду калію при 95°C вдається практично повністю зупинити озоноліз ароматичного кільця і спрямувати процес у бік окиснення метильної групи з утворенням відповідних ацетоксибензойних кислот (66—97 %), які при необхідності можуть кількісно гідролізуватись до гідроксibenзойних кислот.

РЕЗЮМЕ. Изучена кинетика жидкофазного окисления гидрокситолуолов озоновооздушной смесью в присутствии ацетата кобальта (II) и кобальт-бромидного катализатора. Показано, что участие гидрокситолуолов в реакции с озоном в уксусной кислоте в виде соответствующих ацетатов позволяет получать в качестве продуктов окисления метильной группы изомерные ацетоксибензойные кислоты. В случае окисления в присутствии ацетата кобальта (II) селективность достигает 55—87 %, а при введении в систему бромида калия — 66—97 %. Предложен механизм окислительно-восстановительного катализа процесса, позволяющий объяснить полученные результаты.

SUMMARY. The kinetics of liquid-phase oxidation with ozone-air mixture in the presence of cobalt acetate (II) and cobalt-bromine catalysts has been studied. It is

shown that participation of the acetates of hydroxytoluenes in the reaction with ozone in acetic acid gets isomeric acetoxybenzoic acids as products of the oxidation of methyl-groups. In a case of the oxidation in the presence of cobalt acetate (II) selectivity of the process leads 55–87 %, and involving kalium bromide to the system — 66–97 %. The mechanism of oxidatively-reduce catalysis has been proposed to extend experimental results.

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Non-olefinic Compounds. -New-York; London: Academ. Press, 1982. -Vol. 2.
3. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон

и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.

4. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. -М.: Медицина, 1971.
5. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: Госхимиздат, 1955.
6. Галстян А.Г., Седих Г.О., Галстян Г.А. // Укр. хім. журн. -2007. -73, № 6. -С. 104—109.
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
8. Kamiya Y. // J. Catal. -1974. -33, № 3. -Р. 480.
9. Захаров И.В., Галетий Ю.В. // Нефтехимия. -1978. -18, № 4. -С. 615—621.
10. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. -М.: Высш., шк., 1969.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 01.06.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Е. Диюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская

НОВЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Синтезированы образцы на основе модифицированного косточкового активированного угля (КАУ) с нанесенными кислотными центрами и изучены их каталитические свойства в реакциях дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира. Показано, что данные системы содержат значительное количество кислотных центров и обладают высокой термической стабильностью. Максимумы разложения кислотных центров образцов соответствуют 320 и 420 °С, что существенно ниже, чем температуры, необходимые для проведения исследуемых реакций. Системы на основе КАУ являются эффективными низкотемпературными гетерогенными катализаторами реакций кислотно-основного типа.

Кислотно-основные катализаторы широко используются в таких промышленно важных процессах, как этерификация, гидролиз, дегидратация, алкилирование, изомеризация [1, 2]. Закрепление активного компонента на носителе позволяет существенно упростить стадию отделения получаемых продуктов от катализатора, а также избежать ряда проблем, свойственных гомогенному катализу — утилизации кислотных отходов, необходимости использования коррозионноустойчивого оборудования и т.д. В связи с этим перспективным направлением является создание кислотно-основных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем, в том числе и на основе модифицированного активированного угля (АУ) [3—

5]. АУ обладает развитой поверхностью, высокой механической, термической и гидролитической устойчивостью и содержит на поверхности группы, пригодные для модифицирования.

Целью данной работы было получение образцов модифицированного активированного угля и изучение их физико-химических свойств и каталитической активности в реакциях кислотно-основного катализа — дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира (МТАЭ).

Исходным материалом служил косточковый активированный уголь (КАУ). Были синтезированы и исследованы образцы с сорбированными и химически закрепленными на их поверхности кис-

© В.Е. Диюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская, 2010

лотными центрами. Для получения на поверхности угля высокого содержания привитых кислотных групп применяли следующие методы: сульфирование олеумом и хлорсульфоновой кислотой; обработку парами серы при 650 °С с последующим окислением различных форм серы до сульфогрупп пероксидом водорода; нанесение α -метилстирола с последующей полимеризацией на поверхности и сульфированием полученного композита олеумом [6]. Соответствующие образцы обозначены следующим образом: КАУ/SO₃, КАУ/ClSO₃H, КАУ/S-H₂O₂, КАУ-ПМС/SO₃.

Для сравнительной характеристики исследовали также свойства образцов, полученных пропиткой серной и фосфорновольфрамовой кислотами, а также образцов, синтезированных окислением КАУ растворами HNO₃ и H₂O₂ (образцы КАУ/H₂SO₄, КАУ/H₇[P(WO₇)₆], КАУ-HNO₃, КАУ-H₂O₂ соответственно) [6]. Полученные системы были исследованы методами химического анализа (ХА), термодесорбции с ИК-регистрацией продуктов (ТПДИК), термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) [7]. Методом ХА определяли количество серы и вольфрама (точность определения приблизительно 1 %); методом ТПДИК — концентрацию SO₂, образующегося при разложении поверхностных серосодержащих групп и сорбированной серной кислоты (точность определения — около 5 %), а также температуры максимумов разложения различных поверхностных групп (точность определения ~5 °С). Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом тепловой десорбции аргона.

Газофазную модельную реакцию — дегидратацию изопропилового спирта изучали на проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью 5 °С/мин в интервале температур 25—200 °С. Концентрацию продукта — пропилена определяли с помощью ИК-спектрометра на частоте поглощения (ν) 3105 см⁻¹. Мерой каталитической активности служила температура 100 %-го превращения спирта в пропилен ($T_{100\%}$).

Для жидкофазной модельной реакции синтеза МТАЭ исходными реагентами служили метанол и смеси метилбутенов, полученные в результате варьирования условий процесса дегидратации изоамилового спирта. Исследования проводили на проточной установке при температурах 80—140 °С, давлении 8 атм, скорости подачи сырья 6 см³/ч и мольном соотношении метилбутены : метанол 1:1. Состав смеси реагентов и про-

дуктов определяли хроматографически.

На рис. 1 приведены температурные зависимости потери массы исходного и окисленных КАУ, а также образцов с нанесенным α -метилстиролом. Видно, что в зависимости от условий обра-

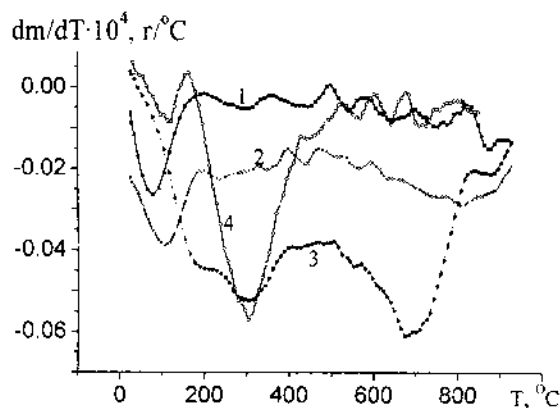


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы образцов: 1 — КАУ; 2 — КАУ-H₂O₂; 3 — КАУ-HNO₃; 4 — КАУ-ПМС.

ботки полученные образцы отличаются термохимическими и структурными характеристиками (табл. 1). Окисление концентрированной HNO₃ и нанесение α -метилстирола приводят к уменьшению $S_{уд}$ в 2—3 раза. Для остальных образцов $S_{уд}$ уменьшается на 5—30 %. Методом ТПДИК показано, что окисление приводит к увеличению содержания кислорода в образцах в 3—7 раз. При окислении КАУ пероксидом водорода существенно увеличивается концентрация гидроксильных групп (в 4 раза) и несколько возрастает концен-

Т а б л и ц а 1

Содержание кислорода, удельная поверхность ($S_{уд}$) и суммарный объем пор по воде (V_s) в зависимости от вида обработки КАУ

Образец	O, % ат	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г
КАУ	2.2	1350	0.41
КАУ-H ₂ O ₂ (10 %)	3.5	1340	0.39
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	7.3	1170	0.35
КАУ-HNO ₃ (5 %)	6.8	1050	0.39
КАУ-HNO ₃ (10 %)	13.5	850	0.38
КАУ-HNO ₃ (30 %)	17.1	470	0.34
КАУ-ПМС	2.1	695	0.34

Т а б л и ц а 2

Концентрация привитой серы $c(S)$, параметры термодесорбционных процессов и каталитическая активность модифицированного КАУ

Образец	c(S), ммоль/г	T=200–500 °C				c(CO), ммоль/г	T _{100%} , °C
		Δm, г	c(CO ₂)	c(SO ₂)	T _{макс} _C (SO ₂),		
			ммоль/г				
КАУ	—	0.008	0.11	—	—	0.76	>400
КАУ-H ₂ O ₂	—	0.023	0.52	—	—	1.87	>300
КАУ-HNO ₃	—	0.132	2.48	—	—	4.29	>350
КАУ/SO ₃ H	0.32	0.025	0.21	0.25	340 440	2.18	250
КАУ/H ₂ SO ₄	0.98	0.096	0.56	0.94	325	1.39	170
КАУ-HNO ₃ /H ₂ SO ₄	1.05	0.220	2.95	1.02	330	3.52	160
КАУ-ПМС/SO ₃	0.99	0.085	0.61	0.89	320 420	1.34	155
КАУ/S-H ₂ O ₂	3.30	0.089	0.82	0.82	300 400	1.48	160

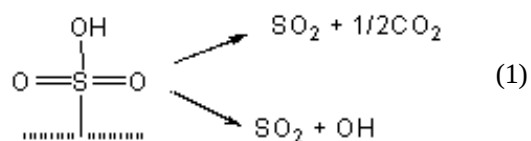
трация всех остальных типов групп. Для КАУ- HNO_3 характерным является увеличение концентрации карбоксильных (больше, чем на порядок), а также гидроксильных (в 6 раз) групп.

При нанесении на КАУ α -метилстирола (1 ммоль/г) с последующей полимеризацией образуются устойчивые формы с общим максимумом десорбции $300-320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1), что свидетельствует об образовании в поверхностном слое поли- α -метилстирола. Этот факт подтверждается также методом ТПДМС — в интервале температур до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивная десорбция алкановых и алкеновых фрагментов при m/z 29, 27, 15, 14, 12.

На основе этих образцов были получены системы, содержащие нанесенные кислотные центры. В табл. 2 приведены параметры, характеризующие как содержание различных функциональных групп в поверхностном слое модифицированного КАУ, так и процессы деструкции этих центров. Для всех образцов с S-содержащими кислотными центрами интервал разложения ($200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$) практически одинаков, продуктом разложения во всех случаях был SO_2 , при этом разрушение кислотных центров в этом интервале температур сопровождается выделением заметного количества CO_2 .

Как видно из табл. 2, сульфирование КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой ведет к присоединению незначительного количества серы ($c(S)=0.25-0.35$ ммоль/г). Методом ТПДИК на

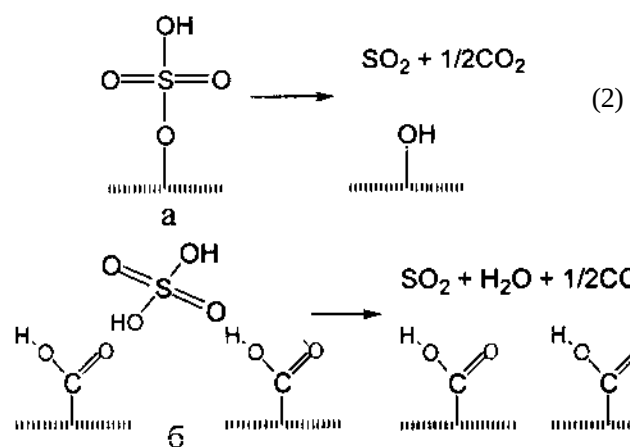
КАУ/ SO_3 и КАУ/ $ClSO_3H$ найдены два типа достаточно устойчивых кислотных центров. Они разлагаются в температурном интервале $200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выделением SO_2 и CO_2 ($T_{\text{макс}}(SO_2)$ равна 340 и $440\text{ }^{\circ}\text{C}$). Потеря массы (Δm) при этом отвечает общему количеству выделившихся SO_2 и CO_2 (табл. 2), что свидетельствует об окислении поверхности при термическом разрушении $-SO_3H$ -групп (схема (1)). Выделение CO_2 , связанное с разрушением кислотных центров, составляет 0.10 ммоль/г (разность $c(CO_2)$ для КАУ/ SO_3 и КАУ). Эта величина соответствует схеме разложения $-SO_3H$ -групп в количестве приблизительно 0.3 ммоль/г:



По сравнению с исходным КАУ общая потеря массы для этих образцов в интервале температур $150-850\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается в 2—3 раза за счет поверхностных кислородсодержащих комплексов с температурой разложения выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти комплексы разлагаются в интервале $500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием CO . Общее выделение CO для образца КАУ/ SO_3H по сравнению с исходным выше в 2.5 раза, что указывает на окисление поверхности КАУ с образованием $-OH$ -групп в процессе модифицирования. Невысокая концентрация $-SO_3H$ -групп в образцах связана с низким содержанием

“ароматического” водорода и, возможно, с прохождением параллельного процесса окисления поверхности.

При пропитке КАУ и КАУ- HNO_3 рассчитанным количеством концентрированного раствора серной кислоты получены образцы, содержащие около 1 ммоль/г сильноокислотных групп (по данным ТПДИК). Системы с нанесенной серной кислотой характеризуются наличием широкого максимума выделения SO_2 при сравнительно невысоких температурах ($T_{\text{макс}}(\text{SO}_2) = 325\text{—}330^\circ\text{C}$). Для нанесенной серной кислоты это либо сульфозфирные группы (а), возникающие при нагревании в результате взаимодействия H_2SO_4 и некоторых $-\text{OH}$ -групп поверхности, либо сорбированная серная кислота (б), закрепленная на поверхностных кислородсодержащих группах с помощью водородных связей (схема (2)). Термическая устойчивость этих центров близка, однако разложение форм (а) и (б) приводит к различным соотношениям $\text{SO}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ в продуктах десорбции:



Центрами адсорбции серной кислоты могут выступать любые группы, образующие водородные связи с H_2SO_4 .

Увеличение $c(\text{CO}_2)$ в интервале $200\text{—}500^\circ\text{C}$ для этих образцов относительно исходных матриц (КАУ или КАУ- HNO_3) составляет $0.45\text{—}0.47$ ммоль/г, что примерно в два раза меньше концентрации $c(\text{SO}_2)$ и соответствует предложенной схеме (2). Исходя из найденных для температурного интервала $200\text{—}500^\circ\text{C}$ общей потери массы (Δm), концентрации кислотных центров и $c(\text{CO}_2)$, для КАУ/ H_2SO_4 и КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (табл. 2) определено соотношение поверхностных форм кислотного центра.

С учетом данных для исходного КАУ потеря

массы в результате разложения кислотных центров для КАУ/ H_2SO_4 составляет 0.088 г, а выделение CO_2 — 0.45 ммоль/г. Разложение 0.94 ммоль/г центров типа (а) и (б) дает потерю массы: $\Delta m_a = 0.94 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.45 \cdot M(\text{CO}_2) = 0.080$ г и $\Delta m_b = 0.94 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.45 \cdot M(\text{CO}_2) + 0.94 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0.0969$ г, соответственно $M(\text{SO}_2)$, $M(\text{CO}_2)$ и $M(\text{H}_2\text{O})$ — молекулярные массы продуктов десорбции. Таким образом, доля центров типа (а) составляет 53%. Аналогично для КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ будем иметь: $\Delta m = 0.22 - 0.132 = 0.088$ г, $\Delta m_a = 1.02 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.47 \cdot M(\text{CO}_2) = 0.086$ г и $\Delta m_b = 1.02 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.47 \cdot M(\text{CO}_2) + 1.02 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0.1044$ г. Следовательно, нанесение серной кислоты на окисленную поверхность КАУ ведет к образованию лишь сульфозфирных групп. Необходимо также отметить, что при пропитке серной кислотой окисленных матриц почти отсутствует их дополнительное окисление с образованием высокотемпературных кислородсодержащих комплексов, на что указывает практически одинаковый ход зависимостей потери массы при $T > 650^\circ\text{C}$ для КАУ- HNO_3 и КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

В образце КАУ/ $\text{S-H}_2\text{O}_2$ (табл. 2) содержание серы по данным ХА составляет до 3 ммоль/г, в то время как концентрация SO_2 по данным ТПДИК равна 0.82 ммоль/г. Такое различие связано с неполным окислением поверхностных серосодержащих групп и наличием в образце наряду с сульфогруппами значительного количества полисульфидов, интеркалированной серы и т.д. Полученные на поверхности этого образца кислотные центры имеют два температурных максимума разложения: — 320 и 420°C . Высокотемпературные центры более устойчивы, чем нанесенная H_2SO_4 , что позволяет отнести их к сульфогруппам. Общий вид температурных зависимостей изменения массы и выделения CO при температуре более 600°C близок к соответствующим кривым для КАУ- H_2O_2 , что свидетельствует о незначительном влиянии нанесенной серы на процесс окисления поверхности под действием пероксида водорода.

Концентрация сульфогрупп для КАУ-ПМС/ SO_3 по данным ТПДИК составляет 0.89 ммоль/г. Наблюдается также значительное общее выделение CO и CO_2 , что указывает на интенсивное окисление поверхности КАУ как во время модифицирования (обработка олеумом), так и при разложении сульфогрупп. Зафиксированное в интервале $200\text{—}400^\circ\text{C}$ уменьшение потери массы для КАУ-ПМС/ SO_3 , по сравнению с КАУ-ПМС, является следствием стадии сульфирования, сопрово-

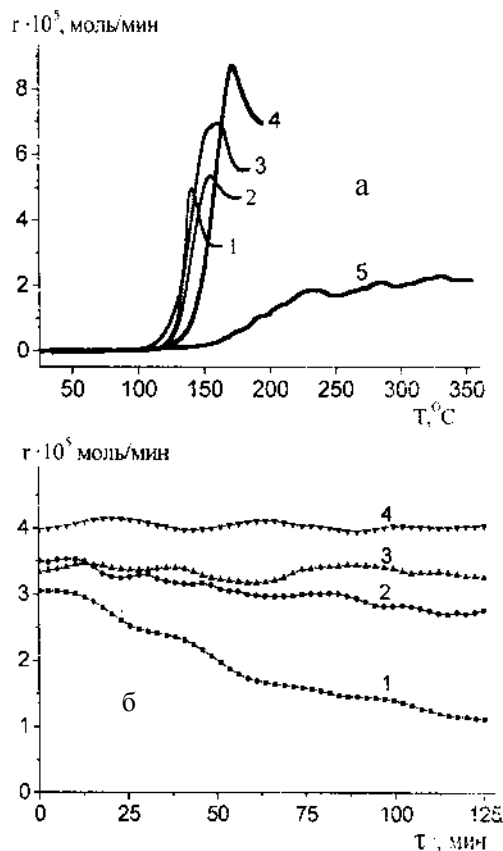


Рис. 2. Зависимости скорости образования пропилена от температуры (а): 1 — для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$; 2 — КАУ-ПМС/ SO_3 ; 3 — КАУ/S- H_2O_2 ; 4 — КАУ/ H_2SO_4 ; 5 — КАУ- HNO_3 и от времени (б): 1 — для КАУ/ H_2SO_4 ; 2 — КАУ/S- H_2O_2 ; 3 — КАУ-ПМС/ SO_3 (140 °C); 4 — КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$ (130 °C).

ждающей переходом в раствор наименьших молекул полимера. Согласно данным ТПДИК, предварительное нанесение α -метилстирола с последующей полимеризацией и сульфированием ведет к получению термически устойчивых кислотных групп ($T_{\text{макс}}(SO_2) = 300\text{—}400$ °C). Для образцов КАУ/S- H_2O_2 и КАУ-ПМС/ SO_3 потери массы, $c(SO_2)$ и $c(CO_2)$ в интервале 200—500 °C согласуются с предложенными схемами (1) и (2) разложения кислотных центров.

Для каталитических исследований были отобраны образцы КАУ/S- H_2O_2 , КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/ H_2SO_4 как имеющие наибольшую концентрацию (до 1 ммоль/г) S-содержащих кислотных центров. Активность этих образцов сравнивалась с активностью КАУ- HNO_3 (содержит около 1.5 ммоль/г карбоксильных групп) и КАУ/

($H_7[P(W_2O_7)_6]$ (концентрация нанесенной фосфорновольфрамовой кислоты в пересчете на WO_3 составляет 1.3 ммоль/г). Нанесение $H_7[P(W_2O_7)_6]$ на поверхность КАУ не приводит к существенным изменениям в температурных зависимостях до 550—600 °C по сравнению с исходным КАУ. При более высоких температурах происходит окисление поверхности КАУ фосфорновольфрамовой кислотой с выделением CO и CO_2 .

На рис. 2, а приведены температурные зависимости скорости дегидратации изопропилового спирта на модифицированном КАУ. Для всех образцов (кроме КАУ- HNO_3) наблюдается 100 %-е превращение спирта в пропилен. Для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, КАУ-ПМС/ SO_3 , КАУ/S- H_2O_2 и КАУ/ H_2SO_4 температура 100 %-го превращения спирта в пропилен ($T_{100\%}$) находится в интервале 150—170 °C (табл. 2). Ряд каталитической активности модифицированного КАУ в дегидратации спирта имеет вид: КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$ > КАУ-ПМС/ SO_3 > КАУ/S- H_2O_2 > КАУ/ H_2SO_4 >> КАУ- HNO_3 . Следует отметить, что образец КАУ- HNO_3 , содержащий большое количество карбоксильных групп, имеет очень низкую активность, что связано с невысокой кислотностью карбоксильных групп по сравнению с сульфогруппами и другими S-содержащими кислотными центрами.

Каталитическая активность для образцов с нанесенной серной кислотой существенно изменяется в пределах нескольких циклов “нагрев—охлаждение” ($T_{100\%}$ увеличивается на 5—10 °C), что свидетельствует о дезактивации (разрушении) этих кислотных центров в реакционной среде. Поэтому, кроме каталитической активности, была также изучена термостабильность образцов. Критерием термостабильности было изменение скорости во время работы, когда реализуется 50—80 %-е превращение изопропанола. На рис. 2, б показаны зависимости скорости образования пропилена от времени при постоянной температуре. Видно, что каталитическая активность остается постоянной для КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, в случае КАУ/S- H_2O_2 незначительно уменьшается, а для КАУ/ H_2SO_4 за 2 ч уменьшается почти в 3 раза.

Активность полученных S-содержащих каталитических систем была исследована в реакции синтеза МТАЭ. Как видно из приведенных данных (рис. 3), максимальный выход МТАЭ наблюдается при температурах 110—130 °C для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/S- H_2O_2 . В

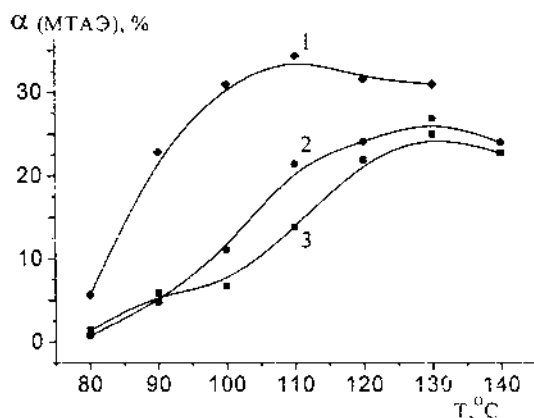


Рис. 3. Зависимость выхода МТАЭ от температуры: 1 — для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$; 2 — КАУ-ПМС/ SO_3 ; 3 — КАУ/ $S-H_2O_2$.

этом же температурном интервале происходит максимальная конверсия метилового спирта и метилбуленов. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению содержания целевого продукта в катализате за счет реакции разложения эфира, что свидетельствует о приближении системы к термодинамическому равновесию. В случае КАУ/ H_2SO_4 в исследованном интервале температур МТАЭ практически не образуется, наблюдаются лишь его небольшие следовые количества, что связано с быстрой дезактивацией данного образца и вероятным разрушением поверхностного слоя КАУ.

Наиболее активным в этой реакции оказался образец КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$ за счет высокой концентрации и кислотности нанесенной фосфорновольфрамовой кислоты. Ряд каталитической активности для образцов модифицированного КАУ в реакции синтеза МТАЭ соответствует приведенному выше ряду для дегидратации спирта.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза эффективных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем на основе модифицированного активированного угля. Данные системы проявляют высокую активность

в кислотно-основных каталитических реакциях и характеризуются существенной термической стабильностью.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано зразки на основі модифікованого кісточкового активованого вугілля (КАВ) з нанесеними кислотними центрами та досліджено їх каталітичні властивості в реакціях дегідрації ізопропілового спирту та отримання метил-трет-амілового етеру. Показано, що одержані системи містять значну кількість кислотних центрів і мають високу термічну стабільність. Максимуми розкладу кислотних центрів зразків складають 320 та 420 °C і є суттєво нижчими, ніж температури, що відповідають умовам проведення досліджуваних реакцій. Отримані системи на основі КАВ є перспективними низькотемпературними гетерогенними ката- лізаторами реакцій кислотно-основного типу.

SUMMARY. The samples of modified fruit stone activated carbon (KAU) supported with acidic centers were synthesized and their catalytic activity in isopropyl alcohol dehydration and methyl-t-amyl ether synthesis were studied. It is shown that these systems have significant amount of acidic centers and possess high thermal stability. The maximum of decomposition temperatures are 320 and 420 °C that are much lower than temperatures of reaction studied. Obtained systems based on KAU are perspective low temperature heterogenous catalysts of acid-base reactions.

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия, 1991.
2. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. -М.: Мир, 1993.
3. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al. // Angewandte Chem. -2004. -**43**, № 22. -P. 2955—2958.
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al. // Nature. -2005. -**438**, №10. -P. 178.
5. Feng Peng, Lei Zhang, Hongjuan Wang et al. // Carbon. -2005. -**43**. -P. 2405—2408.
6. Яцимирский В.К., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. Гомонюк Л.Н. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 1-2. -С. 25—31.
7. Диук В.С., Гріщенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. // Вопросы химии и хим. технологии. -2008. -№ 2. -С. 96—101.
8. Диук В.С., Задерко О.М., Гріщенко Л.М. та інші. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 43—47.

УДК 544.6 + 541.138.3 : 539.2 : 539.216

В.В. Ткач, О.А. Боштан, В.В. Нечипорук

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ОСЦИЛЯЦІЙ СТРУМУ ТА ПОТЕНЦІАЛУ
ПРИ ЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ П'ЯТИЧЛЕННИХ
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ**

Досліджено причини електрохімічних осциляцій у системах з електрополімеризацією фурану, піролу, тіофену та їх похідних. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу вивчено умови виникнення множинності стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною їх виникнення може бути притягуюча адсорбат—адсорбат взаємодія включно із взаємодією між молекулами утвореного полімеру, і/або анодне окиснення сильних відновників, які утворюються на протязі всієї полімеризації. Множинність стаціонарних станів може відбутися у випадку повного перетворення на полімер кількості молекул гетероциклічної сполуки, що адсорбувалася на даний момент.

Цікавість дослідників до провідних полімерних матеріалів швидко зростає [1—3] і вони інтенсивно вивчаються через своє потенційно широке технологічне застосування та набувають важливості в нанотехнології [1—3]. Нанорозмірні провідні полімери можуть бути використані в якості біосенсорів, елементів електрохімічних приладів та схем, одноелектронних транзисторів, нанорозмірних наконечників для відображення емісії поля та хімічних сенсорів.

Серед численних провідних полімерів похідні п'ятичленних ароматичних гетероциклів, наприклад політіофен та поліпірол, стали предметом виключного інтересу. Хоча їх можна отримати двома способами — хімічно та електрохімічно, саме електрохімічне приготування спряжених полімерів є корисним методом для отримання якісних полімерів високої провідності. Реакція полімеризації є по суті реакцією електрофільного заміщення із збереженням ароматичності, протікає через проміжний катіон-радикал (сигма-комплекс, або сигма-радикал [2]). Огляд про синтез, механізм, структуру та властивості політіофену детально представлено в роботі [4].

Поліпірол застосовується як провідний полімер, а також для захисту від корозії [2, 5, 6]. Політіофен так само використовується для побудови біосенсорів та для захисту від корозії. Електропровідність плівок політіофену в борфторидному бензонітрильному розчині сягає металічного значення 100 См/см і падає в 10^{10} разів при хімічному або електрохімічному андопінгу із переходом у

напівпровідний режим [3], що є дуже важливим фактом. Політіофен може бути також осадженим на мікроелектрод для отримання пластинок високоемних конденсаторів. Ємність мікроконденсаторної пластинки, на яку осаджено політіофен із 0.5 М розчину тіофену в бензонітрилі, в присутності перхлорату натрію складає 1.3 Ф/г , а при полімеризації для аналогічних цілей 2-метилтіофену із 0.2 М розчину — 6.35 мФ/г [7]. Плівки полікарбазолу, отримані електрохімічно, каталітично активні та чутливі в реакції окиснення допаміну, що сприяє його виявленню [8].

Хоча наявність осциляцій та структурування в хімічних та електрохімічних системах відома вже тривалий час, таке явище при електрополімеризації спряжених систем різної природи маловідоме [1]. Останнім часом було знайдено значну кількість систем із електрополімеризацією п'ятичленних гетероциклічних сполук (як ізольованих, так і конденсованих), в яких відбувалися осциляції струму в потенціостатичному та потенціалу в гальваностатичному режимах. Авторами роботи [1] в гальваностатичному режимі було знайдено залежність амплітуди осциляцій анодного потенціалу від природи допоміжного комплексоутворювача з окисними властивостями, а також залежність морфології кристалів політіофену від відстані термодинамічного стану цих кристалів від стану термодинамічної рівноваги, що вказує на наявність поверхневої нестійкості в цьому процесі. У роботі [9] для поліпіролу знайдено залежність амплітуди осциляцій від середовища та показано, що в кислому

середовищі амплітуда осциляцій вища, ніж у нейтральному. Проте опис даних осциляцій був феноменологічним і математичної моделі, яка б адекватно відобразила осциляторну поведінку в таких системах, ще не побудовано.

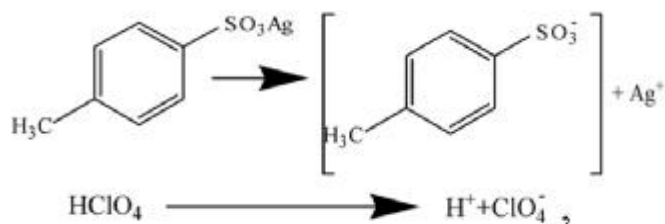
Щоб теоретично вивчити можливість існування осциляцій та причину їх виникнення у даній системі, необхідно побудувати та дослідити її адекватну математичну модель.

Оскільки фуран, пірол і тіофен є відносно стійкими ароматичними системами, потенціал їх полімеризації є доволі високим і щоби його понизити, до системи додають різного роду допоміжні аніони-комплексоутворювачі, бажано із власними окисними властивостями, які стабілізують катіон-радикал, виконуючи роль протийону.

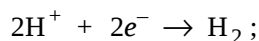
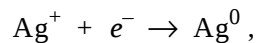
На даний час запропоновано 4 механізми протікання реакції електрополімеризації п'ятичленних гетероциклічних сполук у присутності комплексоутворювачів (наприклад, 4-толуенсульфосрібла (4-ТСС) та перхлоратної кислоти). Однією із принципів складностей встановлення точного механізму реакції полімеризації є сильна залежність швидкості полімеризації від параметрів процесу [2]. Нерозчинність поліфурану, поліпіролу та політіофену у багатьох розчинниках разом із некристалічною природою електрохімічно осаджених гетероциклічних полімерів у деяких середовищах робить аналіз структур та фізичних властивостей таких полімерів складним.

У літературі найбільше дотримуються модифікованого механізму Діаса, підтвердженому більшістю досліджень. Останній представляється наступними стадіями [1, 2, 6, 9]:

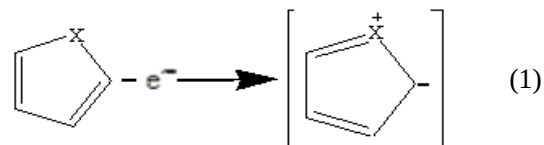
– дисоціація електроліту, що містить аніон-комплексоутворювач (протийон):



катіон електроліту розряджається на катоді:

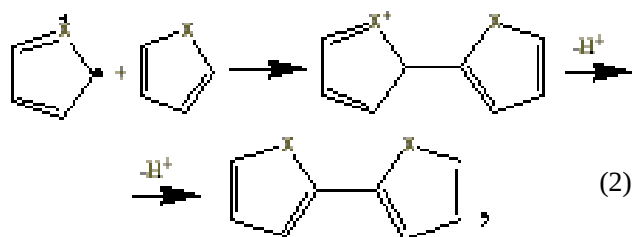


– окиснення гетероциклу електричним струмом з утворенням катіон-радикалу:

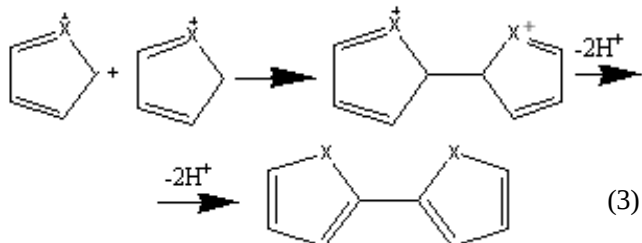


(для катіон-радикалу мономеру в положенні 2 існують три резонансні структури проти двох для положення 3, тому електрон відщеплюється переважно із цього положення);

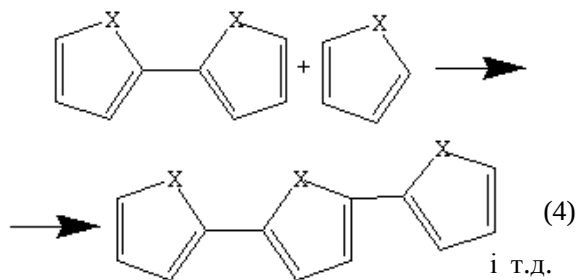
– утворення димеру із катіон-радикалу відбувається двома способами: взаємодією катіон-радикалу з мономером (електрофільне заміщення):



взаємодією катіон-радикалів між собою (рекомбінація):

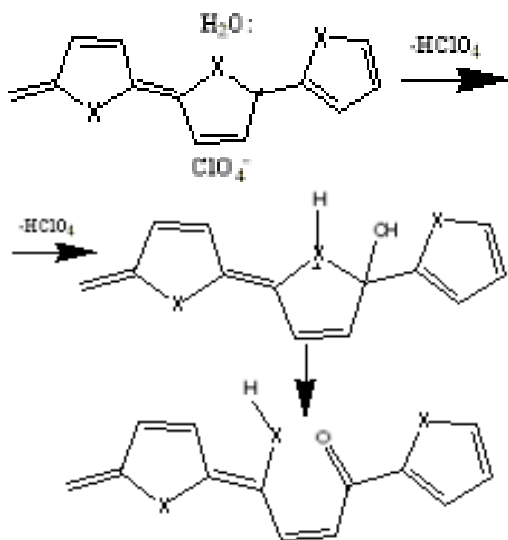


Ланцюг збільшується через покрокове анодне окиснення макромолекули, що зростає аналогічно (1)–(3):

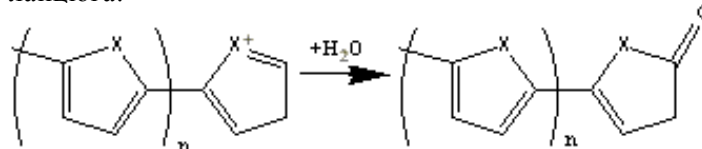


Протийон бере участь у реакції трояко [6]. Він входить у склад електроліту (або одного з них), який підвищує провідність розчину [6]. Це важливо, оскільки реакцію електрополімеризації гетероциклічних сполук ефективніше проводити у неводних середовищах. Адже у водному середовищі здійснюється гідроліз проміжного комплексу з ак-

тивним центром, внаслідок чого в деяких кільцях (аж до більшості кілець) полімеру з'являється піролінова структура, а кільце, що містить активний центр, взагалі розірветься. Продукти такої реакції реагуватимуть із катіон-радикалами на поверхні електрода, оскільки вони краще окиснюються, ніж мономер, через розірваність спряженої системи та її більший розмір. А це спричиняє псування структури полімеру аж до обриву ланцюга при взаємодії із водою катіона після рекомбінації, що зростає:

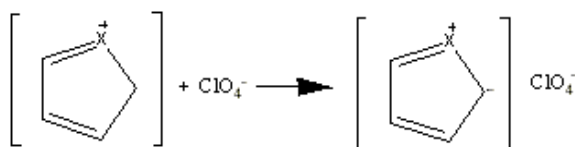


або, якщо активний центр розміщено на краю ланцюга:



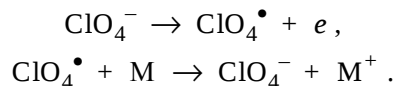
Ще однією причиною проти такого проведення реакції є низька провідність одержаного полімеру в водних середовищах через його гідрофобність [7].

Протийон стабілізує катіон-радикал мономеру гетероциклічної природи:



Він впроваджується в структуру осадженого полімеру, займаючи до 30% його маси, підвищуючи його провідність.

Протийон сприяє зародженню нового ланцюга полімеризації:



Щоб відбулася електрохімічна полімеризація через утворення катіон-радикалу, мономерам-родоначальникам ланцюга необхідно адсорбуватись на поверхні електрода. Проте із збільшенням розміру молекул-продуктів реакції швидкість їх десорбції зменшується. Макромолекули блокують значні ділянки поверхні. Також вони можуть вступати у притягуючу адсорбат-адсорбат взаємодію із непрореагованими молекулами гетероциклу, а також із сусідніми макромолекулами.

Утворення полімеру відбувається на поверхні електрода, вже зайнятій молекулами гетероциклічної сполуки (мономеру). Тож збільшення ступеня заповнення поверхні електрода полімером супроводжується одночасним зменшенням ступеня заповнення електрода молекулою самої гетероциклічної сполуки і ступінь заповнення поверхні молекулами полімеру фізично не може бути більшим за ступінь заповнення поверхні електрода всіма молекулами гетероциклу, які її досягли в процесі полімеризації до даного моменту часу.

Для математичного опису процесу електрополімеризації гетероциклічних сполук введемо наступні змінні: c_h — концентрація гетероциклічної сполуки біля поверхні електрода; θ_p — ступінь заповнення поверхні електрода полімером з найдовшим за даних умов ланцюгом; q — густина заряду металічної обкладки електрода, на якому відбувається полімеризація.

Процес полімеризації може бути представлений наступними трьома стадіями: дифузія молекул гетероциклічної сполуки до приелектродного шару; адсорбція-десорбція молекул гетероциклічної сполуки на поверхні електрода або на активний центр полімеризації; реакція електрохімічної полімеризації гетероциклічної сполуки (1)–(4).

Розглянемо випадок, коли в системі здійснюється активне перемішування розчину, тож конвективний потік у дифузійному шарі відсутній. Через надлишок фонового електроліту міграційний потік можна не враховувати. Розподіл концентрації гетероциклу в дифузійному шарі вважаємо лінійним, а товщину дифузійного шару постійною і рівною δ . Швидкістю десорбції полімеру нех-

туємо через доволі сильну притягуючу взаємодію між полімером та поверхнею електрода. Також припускається, що енергія активації полімеризації нижча за енергію активації побічних реакцій, можливих за даних умов, тобто реакція полімеризації проходить в основному за головним маршрутом. Динаміка системи в гальваностатичному режимі може бути представлена наступними рівняннями:

$$\begin{aligned} F_1 &\equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right) \\ F_2 &\equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p) \\ F_3 &\equiv \frac{dq}{dt} = i - i_{пол}, \end{aligned} \quad (5)$$

де w_1, w_{-1} — швидкості адсорбції та десорбції процесів (2); w_2 — швидкість електрохімічної полімеризації гетероциклічної сполуки; D — коефіцієнт дифузії гетероциклічної сполуки в даному середовищі; $c_{h,об}$ — концентрації гетероциклу в об'ємі розчину; $i_{пол} = \sum_{i=1}^n i_{Fi}$ — густина струму полімеризації, що дорівнює сумі густин фарадєвських струмів кожної із електрохімічних стадій полімеризації; θ_h — ступінь заповнення поверхні електрода гетероциклом, включно з молекулами, що вже прийняли участь у полімеризації;

$$\begin{aligned} q &= K_0\phi_0(1 - \phi_h) + K_1(\phi_0 - \phi_1)\theta_p + \\ &+ K_2(\phi_0 - \phi_2)(\theta_h - \theta_p), \end{aligned} \quad (6)$$

де K_0, K_1, K_2 — інтегральні ємності щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) відповідно при $\theta_{p,h}=0, \theta_p=1$ та при $\theta_h=1$ і $\theta_p=0$ одночасно; ϕ_0 — потенціал нульового заряду на початку даної електрохімічної стадії; ϕ_1 — стрибок потенціалу в щільній частині ПЕШ електрода при переході від $\theta=0$ до $\theta_p=1$; ϕ_2 — при переході від $\theta=0$ до $\theta_h=1$ і $\theta_p=0$ одночасно.

Розглядаючи нашу систему у гальваностатичному режимі та враховуючи, що електрохімічні стадії полімеризації відбуваються на аноді, можна записати:

$$\begin{aligned} i &= i_0; \quad i_{пол} = \sum_{i=1}^n i_{Fi} \quad \sum_{i=1}^n i_{ан_n} = \sum_{i=1}^n zFw_{ел.ст} = \\ &= \sum_{i=1}^n zFk_{ел.ст}(\theta_h - \theta_p) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0\right), \end{aligned} \quad (7)$$

де n — кількість електрохімічних стадій, що пройшли станом на даний момент часу (кількість ланок полімеру, якщо на нанорозмірному елект-

роді утворюється тільки одна макромолекула); $w_{ел.ст}$ та $k_{ел.ст}$ — відповідно швидкість та константа швидкості кожної з електрохімічних стадій.

Приймаючи до уваги основний постулат хімічної кінетики, можна записати рівняння для загальної швидкості електрополімеризації з урахуванням хімічних та електрохімічних стадій [6]:

$$w_2 = \frac{k_2 c_h^x c_p^y}{\Gamma_{max2}}, \quad (8)$$

де k_2 — константа швидкості електрополімеризації; x та y — порядок загальної реакції полімеризації, включаючи електрохімічні стадії, по гетероциклу та по комплексоутворювачу, вони не однакові в різних розчинниках, при різних напруженнях електричного поля, замісниках у положеннях 3 та 4 кожного кільця, загальних густинах струму, температурі, рН та ін. Наприклад, у ДМФА, де поліпірол утворюється у вигляді щільної товстої плівки, $x=0.5, y=1.3$ [6]; Γ_{max2} — максимальна поверхнева концентрація полімеру.

Швидкості адсорбції та десорбції гетероциклічної сполуки становлять:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_2)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\Gamma_{max1}} \gamma\right) \cdot \\ &\cdot \exp(\alpha(\theta_h - \theta_p)) \cdot c_h(1 - \theta_h); \\ w_{-1} &= k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_2)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\Gamma_{max1}} (1 - \gamma)\right) \cdot \\ &\cdot \exp(-\alpha(\theta_h - \theta_p)) \cdot (\theta_h - \theta_p), \end{aligned}$$

де $0 \leq \gamma \leq 1$ — константа; Γ_{max1} — максимальна поверхнева концентрація гетероциклічної сполуки.

Поведінку в електрохімічній системі будемо досліджувати за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Обчислимо функціональну матрицю Якобі для системи (5):

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Елементи функціональної матриці Якобі, враховані в стаціонарному стані, мають наступний вигляд:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} =$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = -\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}; \\
& a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + \\
& + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial q}; \\
& a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_h} = 0; \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\sum_n \left[-zFk_{\text{ел.ст}} \cdot \right. \\
& \cdot \exp\left(\alpha_n \cdot \frac{zF}{RT} \Phi_{0n}\right) + zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \\
& \cdot \left. \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta_p} \right]; \quad a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\sum_{i=1}^n zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \cdot \\
& \cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \cdot \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial q}.
\end{aligned}$$

Відомо, що автоколивання в системі через біфуркацію Хопфа наступають при умові наявності в елементах головної діагоналі матриці Якобі позитивних складових (позитивного зворотного зв'язку), оскільки негативні складові (негативний зворотний зв'язок) притаманні всім системам. Виявивши ці позитивні доданки, можна говорити про причини виникнення позитивного зворотного зв'язку. Останній буде приводити до осциляційної поведінки.

Якщо врахувати, що $\theta_h - \theta_p \geq 0$, то елемент

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}$$

буде позитивним у випадку притягуючої адсорбат—адсорбат взаємодії і взаємодії адсорбат—поверхня. Причому ця взаємодія може відбуватися не лише між молекулами гетероциклу, а і між молекулами гетероциклу та полімеру, а також між молекулами полімеру. У роботі [5] вказано, що осциляції в даній системі відбуваються при температурі 25 °С та вище. Згідно з цією моделлю, причину появи осциляцій саме при цій температурі слід шукати в критичному посиленні притягуючої адсорбат—адсорбат взаємодії та взаємодії адсорбат—поверхня.

Другу область осциляцій можна знайти із наступних міркувань. Оскільки вираз для w_2 враховує і хімічні, і електрохімічні стадії полімеризації, то w_2 залежить від Φ_0 , що визначає самоприскорення процесу зміни ступеня заповнення спершу гетероциклічною сполукою, а потім і полімером. Осциляційна поведінка трапляється при негативних значеннях Φ_0 , що звичайно має місце для си-

стем, де електроактивна специфічно адсорбована на аноді речовина є сильним відновником [10]. Це можна показати для однієї електрохімічної стадії процесу.

У даній системі $\Phi_0 < 0$ і стає все меншим від стадії до стадії через покрокове подовження спряженої системи зв'язків у молекулі, що росте (і її електронної густини на 6 електронів шокроку), а звідси і збільшенням енергії резонансу катіон-радикалу, а, отже, і його стабілізації. Молекулі оліго- чи полігетероциклу стає легше віддати електрон, ніж мономеру, для катіон-радикалу якого існують всього три резонансні структури, а енергія резонансу знаходиться в межах всього 92—120 кДж/моль. Стабілізація катіон-радикалу із зростанням кількості ланок підвищує швидкість відповідної електрохімічної стадії, що позитивно відображається на значенні w_2 . Так само позитивно на ньому відображається послаблення десорбції із подовженням ланцюга полімеру. Це трапляється в процесі полімеризації шокроку, причому циклічно, і це пояснює постійність осциляцій, що спостерігалася на кривих $E-t$, отриманих у роботі [1] для політіюфену, а також в роботах [5, 9] для поліпіролу.

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) є $\text{Tr } J < 0$ і $\text{Det } J = 0$, де

$$\begin{aligned}
\text{Tr} &= a_{11} + a_{22} + a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right) - \\
&- w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p} - \sum_{i=1}^n zFk_{\text{ел.ст}}(\theta_h - \theta_p) \cdot \\
&\cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta_p},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Det} &= a_{11}a_{22}a_{33} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{23}a_{32}a_{11} = \\
&= a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{21}(a_{32}a_{13} - a_{12}a_{33}).
\end{aligned}$$

Для будь-якої системи майже завжди (для більшості значень параметрів) реалізується $\text{Tr } J < 0$, тому визначальною умовою буде $\text{Det } J = 0$. З аналізу отриманого виразу для якобіану можна зробити наступний висновок. У виразі для детермінанту нулю може бути рівним множник $(\theta_h - \theta_p)$, якщо весь гетероцикл, що адсорбувався на поверхні електрода з початку реакції до даного моменту часу, вступив у реакцію полімеризації. В такому випадку $a_{21} = a_{23} = a_{31} = a_{33} = M_{12} = 0$, для такого детермінанту один із мінорів є нульовим, а сам детермінант дорівнює нулю.

Окрім осциляцій потенціалу аноду в гальваностатичному режимі, останнім часом у таких системах спостерігалась осциляція струму в потенціостатичному режимі [5]. Тоді дана електрохімічна система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right); \\ F_2 \equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p). \end{cases}$$

Елементи функціональної матриці Якобі:

$$J_2 = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \text{де } b_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad b_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \\ &+ \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad b_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad b_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = \\ &= -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \end{aligned}$$

$$\text{Tr } J = b_{11} + b_{22}; \quad \text{Det } J = b_{11}b_{22} - b_{21}b_{12}.$$

Як і у розглянутій вище системі, можна побачити, що осциляції відбуваються у випадку притягуючої взаємодії адсорбат—адсорбат та адсорбат—поверхня головним чином між полімером та гетероциклом, що ще не вступив у реакцію при $\Phi_0 < 0$ аналогічно попередньому випадку.

Однією з областей множинності стаціонарних станів може бути область параметрів при $(\theta_h - \theta_p) = 0$ та $w_2 = 0$ (одночасно), тобто коли весь адсорбований на даний момент гетероцикл полімеризувався, а реакція переривається на деякий час.

Нааявність осциляцій у гальвано- та потенціостатичному режимі наводить на думку, що і в режимі сталої різниці потенціалів може спостерігатися аналогічна поведінка. В такому разі система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,об} - c_h) \right); \\ F_2 \equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2(\theta_h - \theta_p); \\ F_3 \equiv \frac{dq}{dt} = \frac{U}{AR} - i_{пол}, \end{cases}$$

де U — різниця потенціалів; R — опір; A — площа електрода.

Функціональна матриця Якобі для даної системи виглядає наступним чином:

$$J = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix},$$

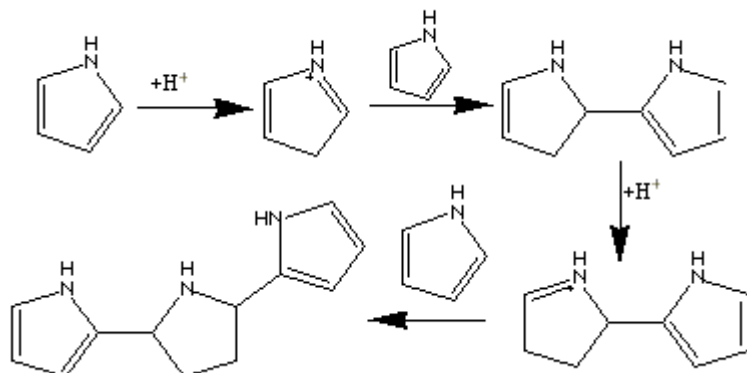
$$\begin{aligned} \text{де } g_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_h} - \frac{D}{\delta} \right); \quad g_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = -\frac{\partial w_1}{\partial \theta_p} + \\ &+ \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta_p}; \quad g_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = -\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}; \quad g_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_h} = \\ &= \frac{\partial w_2}{\partial c_h} (\theta_h - \theta_p); \quad g_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = -w_2 + (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial \theta_p}; \\ g_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial q} = (\theta_h - \theta_p) \frac{\partial w_2}{\partial q}; \quad g_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_h} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial c_h}; \\ g_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial \theta} - \sum_{i=1}^n \left[-zFk_{ел.ст} \exp\left(\alpha_n \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) + \right. \\ &+ zFk_{ел.ст} (\theta_h - \theta_p) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \Phi_0\right) \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta_p} \left. \right]; \\ g_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\frac{U}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial q} - \sum_n zFk_{ел.ст} (\theta_h - \theta_p) \cdot \\ &\cdot \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \cdot \Phi_0\right) \cdot \alpha \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi_0}{\partial q}. \end{aligned}$$

У даному випадку знову присутні дві області осциляцій, описані вище. Третя область виникає впродовж реакції, коли одночасно падає заряд поверхні і зростає опір системи. Тоді $\frac{\partial R}{\partial q} < 0$.

Це визначає можливість осциляцій при утворенні частково спряженого полімеру із низькою провідністю, коли електрод пасивується, а також при утворенні низькоємного полімеру. Наприклад, у випадку полімеризації піролу в сухому ацетонітрилі з кислим електролітом, коли в утвореному на одній із проміжних стадій тримері середнє кільце піролідінове і спряжена система розірвана [2] (див. схему далі).

Знаходження області множинності стаціонарних станів для даної системи вимагає громіздких розрахунків, оскільки у виразі для детермінанту немає членів, що могли б бути рівними нулю і саме знаходження таких областей вимагає обчислення вкладу кожного із доданків різного знаку. Тому множинність стаціонарних станів обчислюється для кожної окремо взятої системи.

Таким чином, осцилятивна поведінка в сис-



ствие и/или анодное окисление сильных восстановителей, которые образуются на протяжении всей полимеризации. Множественность стационарных состояний может возникнуть в случае полного превращения в полимер количества молекул гетероциклического соединения, которое адсорбировалось на электроде к данному моменту времени.

темі, що являє собою часову дисипативну структуру, підтримується достатнім обсягом адсорбції гетероциклическої сполуки на поверхню електрода та наявністю достатньої кількості вакантних місць і достатнім переміщенням ряду вже полімеризованих молекул гетероциклическої сполуки вглиб полімеру. Аналіз моделі підтверджує гіпотезу наявності поверхневої нестійкості, висловлену в роботі [1].

Подібне дослідження може сприяти інтенсифікації процесу електрохімічного синтезу провідних полімерів. Воно може допомогти при вирішенні проблем електрохімічного синтезу полімерів як для потреб нанотехнології, так і у промислових цілях. Його можна застосувати для аналогічних процесів електрохімічної полімеризації одно- і багатоядерних аренів та їх похідних, ізолюваних і конденсованих шестичленних гетероциклів та їх похідних, фулеренів, алкінів, енінів.

РЕЗЮМЕ. Установлены причины электрохимических колебаний в системах с электрополимеризацией фурана, пиррола, тиофена и их производных. С использованием линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа получены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторного поведения и показано, что причиной последних может служить притягивающее адсорбат—адсорбат взаимодей-

SUMMARY. The causes of the electrochemical oscillations with the electropolymerization of furan, pyrrole, thiophene and derivatives are investigated. Using the linear unstableness theory and the bifurcation analysis, we've studied the conditions of unstableness of stationary states and of the oscillatory behavior and it's shown, that it can be caused by attractive adsorptive-adsorptive co-action and the anodic oxidation of the strong reducents, forming while the polymerization process. The multiplicity of stationary states can succeed in cause of the metamorphosis of the entire amount of heterocyclic compound, adsorbed on the electrode surface by that, to a polymer.

1. Das I., Agrawal N.R., Ansari S.A., Gupta S.K. // Ind. J. Chem. -2008. -**47A**. -P. 1798—1803.
2. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Saboraud G. // Chem. Soc. Rev. -2000. -№ 29. -P. 283—293.
3. Kaneto K., Yoshino K., Inishi Y. // Solid State Com. -1983. -**46**, № 5. -P. 389—391.
4. Roncali J. // Chem. Rev. -1992. -**92**, № 711.
5. Ba-Shammakh M.S., Rahman S.U., Abul-Hamayel M.A., Kahraman R. // AC 1 – Organic and Bioorganic electrochemistry general session. -Paris, 27th of April – 2nd of May 2003. -№ 2468.
6. Otero T.F., Arevalo A.H. // J. Braz. Chem. Soc. -1994. -5, № 3. -P. 183—189.
7. Ates M. // Int. J. Electrochem. Science. -2009. -**4**. -P. 980—992.
8. Ates M. // 4 Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konf. (NanoTr4). -Istanbul Teknik. Universit., Turkey. -9th—13th of June 2008.
9. Das I., Agrawal N.R., Gupta S.K., Rastogi R.P. // J. Phys. Chem. -2009. -**113**. -P. 5296—5301.
10. Ткачук М.М. Дис. ... канд. хім. наук. -Чернівці, 2008.

Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича

Надійшла 03.11.2009

УДК 544.654.076.324.2

Е.А. Лут, Б.Ф. Минаев, Е.И. Аксиментьева, А.П. Шевченко

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИОНИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

С применением квантово-химических расчетов изучено электрохимическое анодное окисление метионина в кислых и щелочных водных растворах на платине. Методом B3LYP/6-31G* показано, что наиболее вероятным реакционным центром окисления метионина в кислых средах является атом серы, о чем свидетельствует необратимая волна окисления метионина в области 0.78—1.5 В (Ag/AgCl). Установлено, что в щелочных растворах электроокисление метионина также происходит необратимо, но через две последовательные стадии разряда карбоксильного аниона, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов. На основе полученных экспериментальных и расчетных данных, а также идентификации продуктов электроокисления предложен механизм окисления метионина в щелочной среде.

Изучение механизма окислительно-восстановительных реакций с участием простейших протеинов — важный этап при создании моделей физико-химических процессов в белковых системах [1—7]. Особый интерес в этой связи вызывают реакции окисления метионина, поскольку именно они влияют на гормональный баланс [5] и процессы биологического старения [1, 4, 6]. При этом метионин действует как биологический антиоксидант путем прямого или косвенного взаимодействия с активным кислородом [2, 3]. Несмотря на интенсивное изучение окисления аминокислот (в том числе и серосодержащих), известные реакционные схемы, в частности для окисления метионина, весьма противоречивы [2, 7—9]. В большинстве исследований во внимание принимаются реакции, происходящие при кислотности среды ниже изоэлектрической точки, тогда как окислительно-восстановительные процессы с участием метионина в щелочных средах почти не изучены. В ряде работ предполагается схожесть механизмов окисления метионина в кислых, нейтральных и щелочных средах, причем большинство исследователей склоняются к мнению, что единственный реакционный центр во всех случаях — это атом серы, а продукты окисления — сульфоксид, сульффон и даже сульфокислота; показана также возможность окисления аминокруппы в щелочных средах [8, 9]. Для процессов электрохимического окисления метионина, специфически адсорбирующегося на платине, предписывается схема, включающая разрыв связи C—S и образование сульфокислоты [8]. В то же время прямая идентификация продуктов электроокисления аминокислот на платине в щелочных растворах с помощью ИК-спе-

ктроскопии отражения *in situ* однозначно указывает на возможность декарбоксилирования анионов аминокислот с дальнейшим окислением оставшихся фрагментов до аммиака, спиртов и других продуктов [3, 7].

Для физико-химического обоснования возможных путей превращения метионина в различных средах в работе применен квантово-химический подход [10, 11] в сочетании с экспериментальным моделированием реакций окисления с помощью электрохимического метода. Данный метод, в отличие от химического, не осложнен образованием продуктов превращения вспомогательных веществ и позволяет изучать реакции окисления при контролируемых потенциалах рабочего электрода.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии на установке, включающей потенциостат ПИ-50-1 и программатор ПР-8. Циклические вольт-амперные кривые (ЦВА) обрабатывали при помощи компьютерной программы Science Plotter. Растворы исследуемого вещества готовили растворением точной навески метионина марки Merck. В кислой среде фоновым раствором выступала сульфатная кислота марки х.ч., исследования в щелочной среде проводили в присутствии литий перхлората марки х.ч. Рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку, впаянную в стекло с видимой поверхностью $1.4 \cdot 10^{-5}$ м². Скорость изменения его потенциала составляла 0.01–0.2 В/с, рабочий диапазон поляризации в щелочной и кислой средах — 0–2.2 В. Вспомогательным электродом служила платиновая платинированная пластинка, электрод сравнения — насыщенный аргентум-хлоридный (Ag/AgCl). Все из-

мерения осуществляли при комнатной температуре в атмосфере аргона.

Квантово-химические расчеты выполняли методом теории функционала плотности (ТФП) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP при полной оптимизации геометрии с помощью квантово-химического программного пакета GAMESS [12]. Оптимизация геометрии проводилась с использованием стандартного атомного базисного набора 6.31G*(d,p), включающего также поляризационные орбитали атомов.

Конечные продукты электроокисления (аммониевых ионов, альдегидных групп и других соединений) идентифицировали по известным методикам [13, 14] после проведения препаративного электролиза при потенциалах окисления.

Молекула метионина отличается от обычных аминокислот наличием атома серы в углеводородной цепи, что и обуславливает особенности реакций окисления этой аминокислоты в различных средах. В зависимости от значения pH раствора молекула метионина, изоэлектрическая точка которой соответствует pH 5.74 [6], может пребывать в форме катиона, аниона либо цвиттер-иона. В кислых средах молекула метионина находится в форме катиона аминокислоты вследствие протонирования атома азота аминогруппы.

В соответствии с проведенными расчетами в нейтральной и слабокислой средах в молекуле метионина электронная плотность как на нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), так и на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) сосредоточена, в основном, на атоме серы (рис. 1). Следовательно, в этих условиях участие карбоксильной и аминогруппы в качестве реакционных центров реакции окисления маловероятно.

Экспериментальное исследование процессов, происходящих на платиновом аноде в растворах метионина на фоне 0.5 М сульфатной кислоты в условиях линейной и циклической развертки потенциала, указывает на возможность его окисления при потенциалах $E > 0.78$ В (рис. 2, а). Появление характерных анодных пиков в области $E_p = 1.2\text{--}1.5$ В (E_p — потенциал пика) свидетельст-

вует об осложнении данной гетерогенной реакции адсорбцией органического вещества либо продуктов его превращения на поверхности электрода [15], что подтверждается также линейной зависимостью тока анодного пика (I_p) от скорости развертки (v) в координатах $\lg I_p\text{--}\lg v$ (рис. 2, б) [16, 17]. С увеличением скорости развертки от 0.02 до 0.2 В/с положение максимума окисления E_p смещается в анодную область на 250—300 мВ, а значение потенциала полуволны $E_{1/2}$ остается почти без изменений (1.08—1.0 В). Исходя из вида вольтамперных кривых (отсутствие электрохимической активности в обратном ходе развертки), расчета параметров необратимости (наклон прямых в координатах $dE_p/d\lg v = 0.125$ В; $dE_p/d\lg I_p = 0.124$ В),

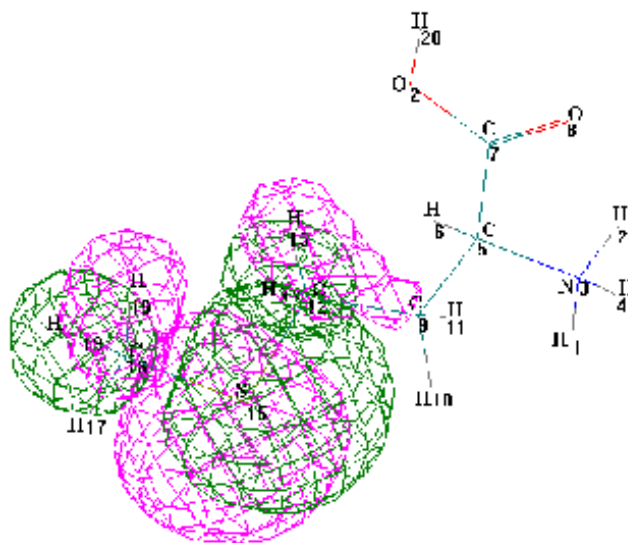


Рис. 1. Локализация ВЗМО молекулы метионина в кислой среде.

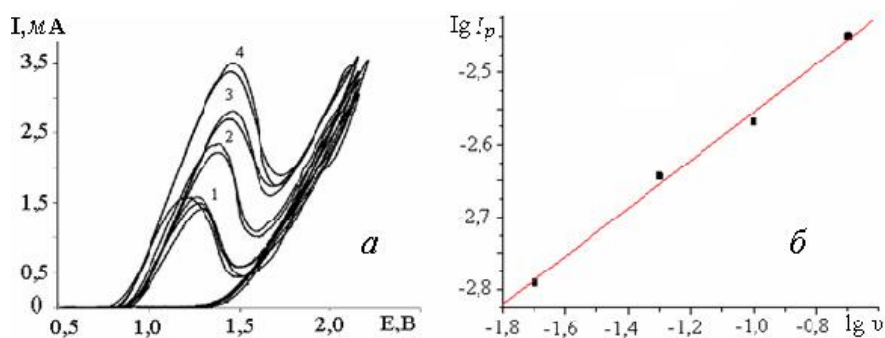


Рис. 2. а — ЦВА платинового электрода, полученные в 0.1 М растворе метионина на фоне 0.5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала, В/с: 1 — 0.02; 2 — 0.05; 3 — 0.1; 4 — 0.2; б — зависимость тока анодного максимума от логарифма скорости развертки потенциала.

близких к теоретическому значению (0.118 [16]), можно утверждать, что реакция протекает необратимо. Оценка гетерогенной константы скорости k_s для необратимого процесса [15, 17] дает значение $8.4 \cdot 10^{-6}$ м/с, пограничное между значениями, характерными для необратимого и квазиобратимого переноса заряда [15, 17].

Проведенные исследования хорошо согласуются с данными других работ, касающихся окисления метионина [1, 2, 8, 9, 18, 19]. Это позволяет заключить, что в кислой среде окисление этой аминокислоты происходит из адсорбированного состояния с участием атома серы, подтверждая правомерность предположений, сделанных на основе квантово-химических расчетов.

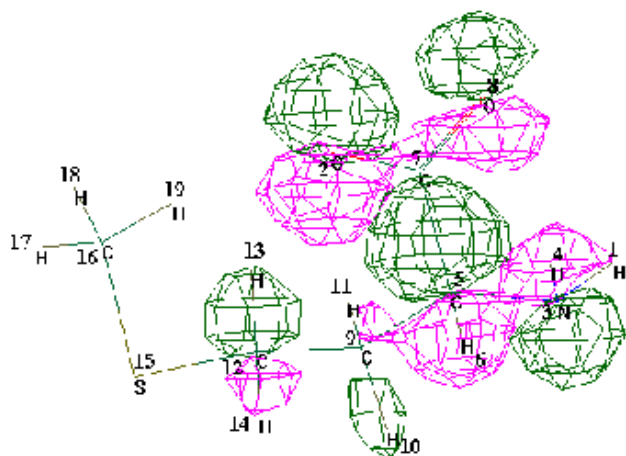


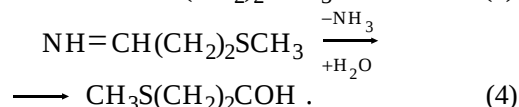
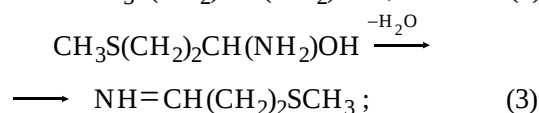
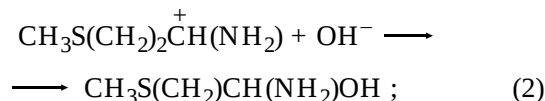
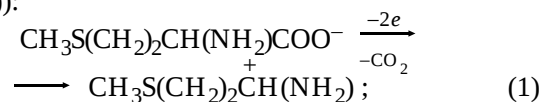
Рис. 3. Локализация ВЗМО молекулы метионина в щелочной среде.

При изменении кислотности среды реакционный центр окисления метионина может находиться как на карбоксильной [3, 7], так и на аминогруппе [8] (в сильно щелочных средах, при вероятном, согласно [8, 9], участии и атома серы в окислительных реакциях. В соответствии с расчетом электронной плотности на атомах, длин связей в молекуле метионина, пребывающей в форме аниона аминокислоты (щелочная среда), установлено, что электронная плотность ВЗМО локализована преимущественно на карбоксильной группе (рис. 3).

Доля электронной плотности ВЗМО на карбоксильной группе составляет 0.6, а на атомах N и C — 0.25 ат.ед. Таким образом, можно предположить, что в щелочной среде реакция окисления метионина должна проходить, прежде всего,

за счет разряда ионизированной карбоксильной группы, поскольку на ней сосредоточено более половины электронной плотности ВЗМО.

Известно [15], что в сульфатных и перхлоратных растворах при pH 12 окисление аминокислот осуществляется через образование карбкатиона, то есть за счет прохождения декарбоксилирования с выделением молекулы CO_2 . Если энергия ионизации молекулы (энергия ВЗМО с противоположным знаком) меньше 8 эВ, то при окислении аминокислоты образуется карбкатион [15]. Рассчитанная энергия ВЗМО для аниона метионина составляет 4.62 эВ. Это позволяет предположить, что анион метионина подвергается декарбоксилированию с образованием неустойчивого карбкатиона (уравнение (1)), который вступает во взаимодействие с OH^- -группами среды с образованием 3-метилсульфонил-пропил-1 гидроксинамина (уравнение (2)):



Интермедиат $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{OH}$ неустойчив и разлагается с отщеплением воды и образованием 3-метилсульфонил-пропил-1-имина (уравнение (3)), который гидролизуется с образованием конечного продукта электроокисления метионина — 3-метилсульфонилпропаналя, с выделением аммиака (уравнение (4)).

Продукты окисления идентифицировали путем обнаружения в растворе аммиака и альдегидной группы. Для подтверждения процесса декарбоксилирования применяли метод потенциометрического титрования. Наличие аммиака в щелочных растворах (в форме катиона аммония) после завершения окисления метионина зафиксировано качественной реакцией с реактивом Несслера по методике [13], присутствие альдегидной группы — качественной реакцией спиртового раствора веществ, полученных после электролиза, с 2,4-ди-

Т а б л и ц а 1

Квантово-химические и термодинамические характеристики продуктов электрохимического окисления метионина

Вещество	$E_{\text{полн}}^{\circ}$, кДж/моль	S , Дж/моль·К	$H_{\text{образ}}^{\circ}$, кДж/моль	ВЗМО	НВМО
				эВ	
$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$	–458.12	439.95	–559.48	–4.62	3.84
$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)^+$	–416.50	374.52	707.63	–12.60	–6.39
$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{OH}$	–460.40	411.88	–247.29	–9.06	0.29
$\text{NH}=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	–377.84	369.56	38.82	–9.01	0.32
$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COH}$	–341.32	371.11	–191.53	–9.18	0.13

П р и м е ч а н и е. E — энергия, S — энтропия, H — теплота образования.

нитрофенилгидразином [14]. Выпадение кристаллического осадка желтого цвета подтверждало присутствие альдегидной группы.

Для косвенного подтверждения механизма окисления метионина проанализированы рассчитанные термодинамические и квантово-химические величины, которые дают возможность более глубоко объяснить протекание процесса в щелочной среде, при этом детализируя каждую из стадий отдельно. Для оценки реакционной способности веществ воспользовались значениями полной энергии, энтропии, энергиями ВЗМО и НВМО. Рассчитаны тепловые эффекты каждой предполагаемой стадии процесса, а также изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Основные квантово-химические и термодинамические характеристики исходного аниона, промежуточных соединений и продуктов электрохимического окисления метионина в щелочной среде, рассчитанные методом функционала плотности в версии B3LYP с полной оптимизацией геометрии при помощи квантово-химического программного пакета GAMESS, приведены в табл. 1.

Рассчитанные термодинамические характеристики окисления метионина свидетельствуют о том, что с энергетической точки зрения наибольшие затраты необходимы для осуществления именно первой стадии, которая связана с отрывом электрона и протеканием процесса декарбоксилирования (табл. 2).

Для остальных стадий изменения значений энергии Гиббса отрицательные или небольшие положительные, что указывает на практически самопроизвольное протекание данных реакций. То есть скорость окисления метионина должна ли-

Т а б л и ц а 2

Термодинамические характеристики стадий окисления метионина

Стадия	ΔH^{298} , кДж/моль	ΔS^{298} , Дж/моль·К	ΔG^{298} , кДж/моль
1	872.98	148.26	828.78
2	–725.21	48.10	–759.54
3	55.92	27.75	47.65
4	–46.34	124.07	–83.32

митироваться именно электрохимической стадией. Как показано в работе [20], отрыв первого электрона от молекул аминокислот (на примере глицина) ведет к образованию соответствующих катион-радикалов, устойчивых в жидкой среде. Специфическая структура радикала обеспечивает ему высокую адсорбционную способность за счет взаимодействия полярных групп с поверхностью платинового электрода.

В соответствии с электрохимическими исследованиями окисление метионина в щелочной среде при относительно низких концентрациях электроактивного вещества сопровождается формированием двух анодных волн в области $E = 1.3$ – 1.5 и $E = 1.7$ – 2.0 В (рис. 4, а), что хорошо согласуется с данными работы [16]. При более высоких концентрациях последовательные волны окисления сливаются в одну необратимую волну анодного тока в интервале 1.5 – 2.1 В (рис. 4, б, в), максимум которой сдвигается в анодную область с увеличением как концентрации метионина, так и скорости развертки, $dE_p/d\lg v = 0.150$ В (рис. 4,

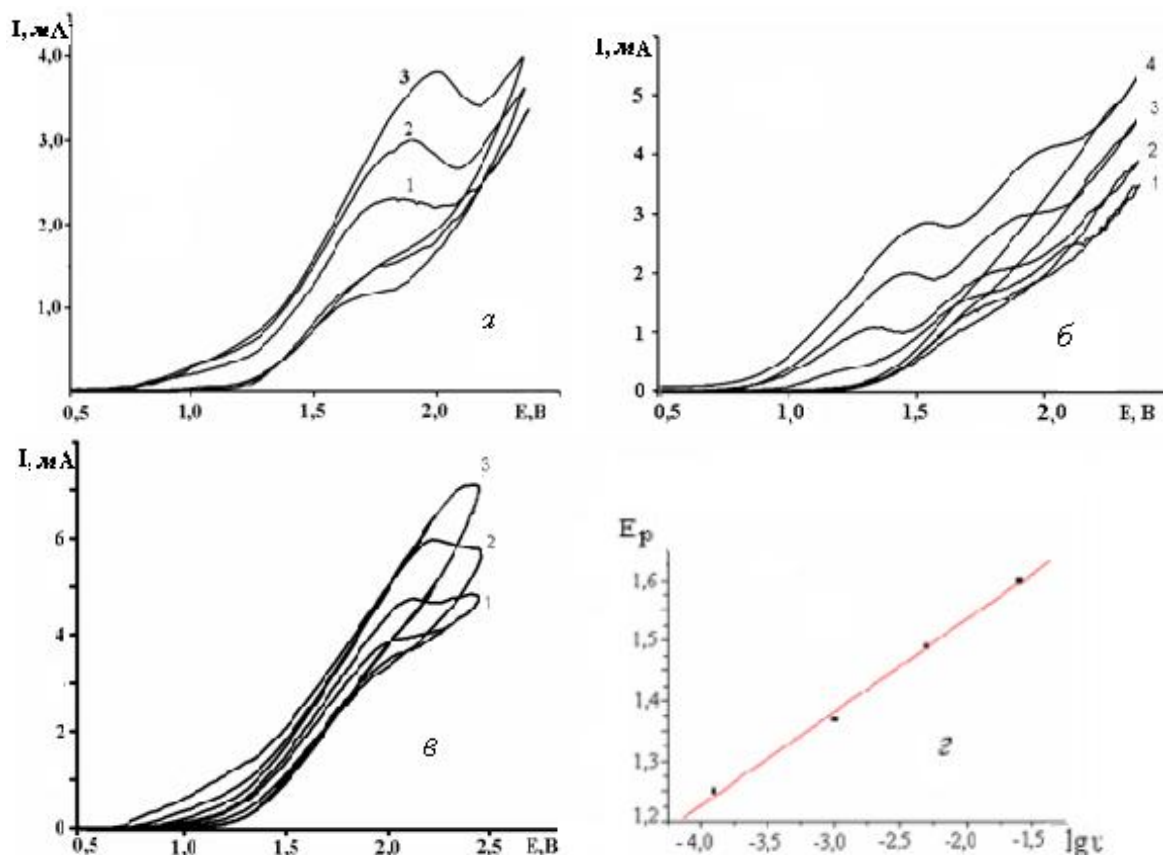


Рис. 4. ЦВА окисления 0.05 (а), 0.03 (б) и 0.1 М (в) раствора метионина в щелочной среде (рН 12) на фоне 0.5 М LiClO_4 при скорости развертки, В/с: 1 — 0.01; 2 — 0.02; 3 — 0.05; 4 — 0.1; д — зависимость потенциала пика окисления метионина от логарифма скорости развертки потенциала.

з). Такое электрохимическое поведение свидетельствует о том, что процесс окисления метионина в щелочной среде протекает необратимо и осложнен адсорбцией не только исходного электроактивного вещества, но и продуктов его превращения [18].

Проведенные квантово-химические расчеты и электрохимические исследования позволили подтвердить, что в кислой среде окисление метионина на платине происходит необратимо, из адсорбированного состояния с участием атома серы. В щелочных растворах его электроокисление протекает также необратимо, но через две последовательные стадии разряда карбоксильного аниона, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов. Рассчитанные термодинамические характеристики окисления метионина указывают на то, что лимитирующей является стадия, связанная с отрывом электрона и протеканием процесса декарбоксилирования. На основании эксперимен-

тальных и расчетных данных, а также идентификации продуктов электроокисления предложен механизм окисления метионина в щелочной среде, включающий разряд аниона аминокислоты, взаимодействие образованного карбокатиона с OH^- -группами среды, что приводит к формированию промежуточного соединения 3-метилсульфонил-пропил-1-гидроксиамина. Интермедиат неустойчив и разлагается с отщеплением воды и образованием 3-метилсульфонил-пропил-1-имина. При гидролизе последнего образуется конечный продукт окисления метионина — 3-метилсульфонилпропаналь, с выделением аммиака.

РЕЗЮМЕ. З використанням квантово-хімічних розрахунків досліджено електрохімічне окиснення метіоніну в кислих та лужних водних розчинах на платині. Методом B3LYP/6-31G* показано, що найбільш імовірним реакційним центром окиснення метіоніну в кислому середовищі є атом сірки. Встановлено, що в лужних роз-

чинах електроокиснення метіоніну відбувається необоротно через стадію розряду карбоксильного аніону, що добре корелює з даними квантово-хімічних розрахунків. На основі отриманих експериментальних і розрахункових даних, а також проведеної ідентифікації продуктів електроокиснення запропоновано механізм окиснення метіоніну в лужному середовищі.

SUMMARY. The processes of methionine oxidation on the platinum electrode in the acid and alkali solvents have been investigated by the DFT quantum chemical and electrochemical methods. Based on calculation it is shown that the most probable reaction center of methionine oxidation in acid solution is the Sulfur atom. It is found that in alkali solution the methionine oxidation proceeds irreversible by the carboxyl anion discharge, which is in a good agreement with quantum chemical calculation. On the basis of experimental and theoretical data with additional chemical identification of the obtained electrooxidation products a new mechanism of methionine oxidation in alkali medium has been proposed.

1. Ziyatdinova G., Grigor'eva L., Morozov M. et al. // *Microchim Acta*. -2009. -**165**. -P. 353—359.
2. Wood M.J., Prieto J.H., Komives E.A. // *Biochim. et Biophys. Acta*. -2005. -**1703**. -P. 141—147.
3. Ogura K., Kobayashi M., Nakayama M., Miho Y. // *J. Electroanal. Chem.* -1998. -**449**. -P. 101—109.
4. Kim Y.H., Berry A.H., Spencer D.S., Stites W.E. // *Protein Engineering*. -2001. -**14**, № 5. -P. 343—347.
5. Teh L.C., Murphy L.J., Huq N.L. et al. // *J. Biol. Chem.* -1987. -**262**, № 14. -P. 6472—6477.
6. Дюга Г., Пенни К. Биорганическая химия. -М.: Мир, 1983. -С. 26.

7. Введенский А.В., Карташова Т.В., Бобринская Е.В. // *Вестн. ВГУ*. -2008. -№ 1. -С. 7—14.
8. Туманова Е.А., Сафронов А.Ю., Капустин А.В. // *Электрохимия*. -2001. -**37**, № 9. -С. 1127—1130.
9. Gomez-Mingot M., Iniesta J., Montiel V. et al. // *Analyst*. -2002. -**127**. -P. 1164—1168.
10. Лут О.А., Білий О.В. // *Вісн. Львів.ун-ту. Сер. хім.* -2007. -№ 48. -Ч. 2. -С. 108—112.
11. Лут О.А., Білий О.В. // *Укр. хім. журн.* -2008. -**74**, № 4. -С. 97—100.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. PC GAMESS version 7.0 (Dragon) / *J. Comput. Chem.* -1993. -**14**. -P. 1347—1363.
13. Степанов Г.Р. Качественный химический полумикроанализ неорганических веществ. -Минск.: Высш. шк., 1971.
14. Шрайнер Р., Фьюзон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1950. -Т. 1.
15. Байзер М., Лунд Г. Органическая электрохимия / Пер. с англ. В.А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1988. -Кн. 1.
16. Введенский А.В., Бобринская Е.В., Карташова Т.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. -2006. -**8**, № 4. -С. 264—272.
17. Gosser D.K. Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanism. -New-York: VCH Publ., 1993.
18. Туманова Е.А., Королев С.А., Ложкин В.И. и др. // *Электрохимия*. -1999. -**35**, № 12. -С. 1499—1502.
19. Tan W.T., Goh J.K. // *Electroanalysis*. -2008. -**20**, № 22. -P. 2447—2453.
20. Minaev B.F., Lut O.A., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. // IV Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience" (SMBM) (Orenburg, Russian Federation Proceedings), Sept. 16—19, 2009. -P. 8—10.

Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького
Львівський національний університет ім. Івана Франко

Поступила 16.10.2009

УДК 544.723:546.59+546.98

Н.В. Гудима, А.К. Трохимчук, В.М. Лосєв

СОРБЦІЯ ЗОЛОТА ТА ПАЛАДІЮ НА СИЛКАГЕЛІ, МОДИФІКОВАНОМУ N-(4-МЕРКАПТОФЕНІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено процеси сорбції золота та паладію на поверхні силкагелю, хімічно модифікованому N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (МФПСС). Встановлено можливість кількісного вилучення даних металів з розчинів великих об'ємів у присутності супутніх металів. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційний та сорбційно-атомно-емісійний методи визначення Au(III) і/або Pd(II) з їх попереднім концентруванням на МФПСС. Розроблено тест-метод визначення паладію у водних розчинах досліджуваним сорбентом з межею визначення 25 мкг Pd на 0.1 г сорбенту.

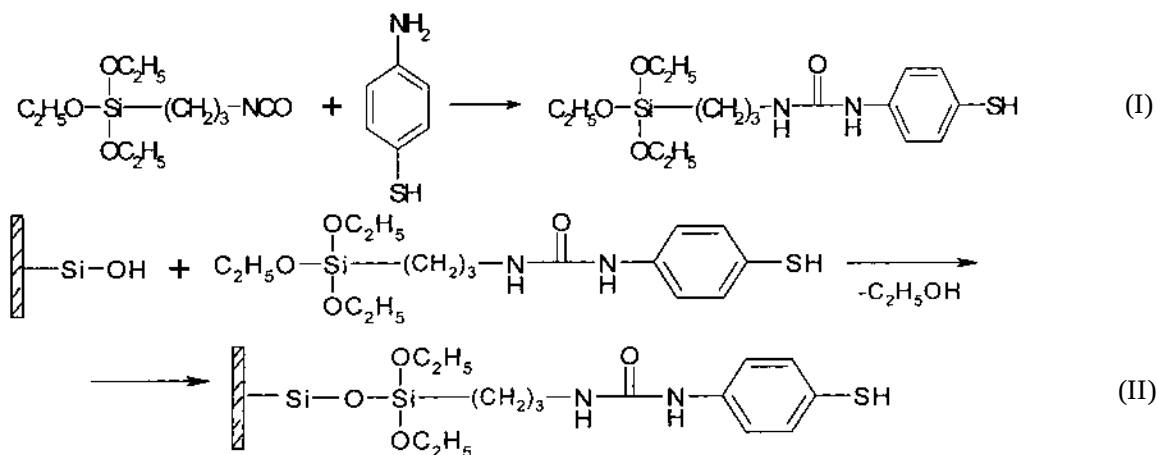
Відомо, що сорбційна активність хімічно модифікованих силкагелів (ХМС) обумовлюється природою ковалентно зв'язаного з поверхнею ліганду та його здатністю до комплексоутворення з певними металами. Сорбція комплексоутворюючими сорбентами, які є селективними по відношенню до золота та платинових металів у кислих розчинах, є ефективним методом для концентрування благородних металів із розчинів складного хімічного складу [1]. Для вилучення та концентрування благородних металів широко використовуються кремнеземи, хімічно модифіковані сірковмісними реагентами, зокрема з тіольними групами [2].

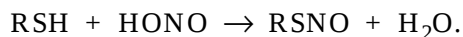
Мета даної роботи — дослідження сорбційної активності синтезованого нами сорбенту з хімічно закріпленими на поверхні силкагелю N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (МФПСС) по відношенню до золота та па-

ладію і розробка на його основі сорбційно-атомно-абсорбційного та сорбційно-атомно-емісійного методів визначення цих металів, а також тест-методу визначення паладію.

Ковалентне закріплення N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинних груп на поверхні силкагелю здійснювали в дві стадії згідно з роботою [3] шляхом попередньої взаємодії γ -(триетоксисилан)пропілізоціанату (реактив фірми Aldrich) та 4-амінотіофенолу (реактив фірми Merck) на стадії I та наступною взаємодією утвореного продукту, N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинатриетоксисилану, з поверхнею силкагелю (реактив фірми Merck Silika Gel 60, питома площа поверхні $\sim 260 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм, фракція 0.1—0.2 нм) на стадії II згідно із схемою.

Наявність меркаптофенільних груп у синтезованому таким чином МФПСС підтверджується його взаємодією з розчином нітритної кислоти:





Згідно з роботою [4], якщо R — первинна або вторинна алкільна група, то реакційна суміш швидко набуває червоного забарвлення; якщо R є третинною алкільною або арильною (із тіофену) групою, то спочатку з'являється зелене забарвлення суміші, яке переходить у червоне при додаванні аміаку до pH 9.2—9.5, що і спостерігалось нами.

Доказом модифікування поверхні силікагелю похідними тіофену є порівняння ІЧ-спектрів відбиття немодифікованого силікагелю та МФПСС (рис. 1). ІЧ-спектри відбиття одержували на Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Наявність у спектрі МФПСС нових смуг поглинання підтверджує факт

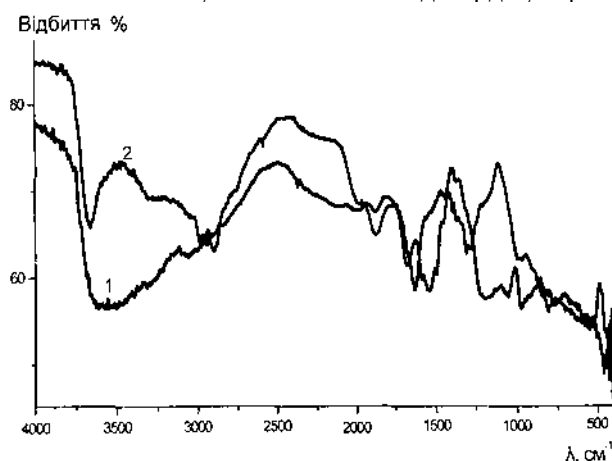


Рис. 1. ІЧ-спектри силікагелю (1) та силікагелю, модифікованого N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (2).

модифікування поверхні. На основі літературних даних смуги поглинання при 2978, 2935, 2890 cm^{-1} , що спостерігаються в ІЧ-спектрі МФПСС, віднесені до валентних коливань CH_2 -груп, слабка смуга поглинання при 2575 cm^{-1} — до валентних коливань SH -групи, в області 1500—1600 cm^{-1} — до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язку ароматичного кільця, 1693 cm^{-1} — до коливань зв'язку $\text{C}-\text{O}$ карбонільної групи, 1560 cm^{-1} — смуга амід II (складові частоти деформаційних коливань NH та коливань $\text{C}-\text{N}$) [5].

Концентрацію прищеплених поверхневих груп на модифікованому силікагелі визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на вміст сірки [6] та методом Севілла (метод алкаліметричного титрування для визначення тіолів) [7]. За результатами аналізів, концентрація прищеп-

лених N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинних груп становить 0.11 ± 0.01 ммоль/г.

Вихідний розчин паладію (II) (1.26 мг/мл) готували шляхом розчинення точної наважки PdCl_2 кваліфікації х.ч. у 2 М HCl , вихідний розчин золота (III) — розчиненням точної наважки металічного золота (99.99 %) у суміші концентрованих кислот кваліфікації х.ч. $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ при нагріванні, з наступним переведенням у форму $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Робочі розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних розчинів 2 М HCl та дистильованою водою.

Рівноважну концентрацію паладію в розчинах з концентрацією більше 2 мкг/см^3 визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвленого комплексу Pd(II) з тіосечовиною [8], на колориметрі КФК-2 при 400 нм. При нижчих концентраціях паладію його визначення проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 з термічною атомізацією, в середовищі аргону.

Концентрацію золота в розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбтивів Pd(II) на МФПСС знімали на спектрофотометрі UV-VIS Specord M 40.

Дослідження процесів сорбції Pd(II) та Au(III) проводили в статичних умовах при постійній масі сорбенту 0.1 г та об'ємі 25 см^3 і динамічних умовах при постійній масі сорбенту 0.05 г та об'ємі водної фази від 25 до 500 см^3 . Сорбцію-десорбцію золота та паладію вивчали в динамічному режимі без примусового прокачування, з використанням скляних колонок діаметром 50 мм із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см^3 , які заповнювали сорбентом масою 0.05 г. Швидкість пропускання розчину становила 1—4 $\text{см}^3/\text{хв}$. Після сорбції сорбент промивали 5 см^3 0.2 М HCl та десорбували досліджувані метали 5 %-м розчином тіосечовини в 1 М HCl .

У статичних умовах сорбції паладій кількісно сорбується за 20–30, золото — 5–10 хв. При цьому забарвлення сорбенту спостерігається з першої хвилини контакту з розчином PdCl_2 , що відповідає приблизно 70 %-й сорбції паладію.

Для визначення оптимальних умов сорбції вивчали ступінь вилучення паладію та золота від

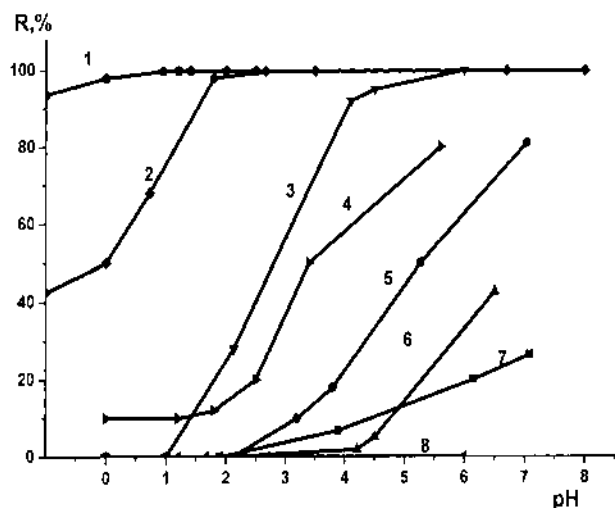


Рис. 2. Залежність сорбції Au(III) (1), Pd(II) (2), Pb(II) (3), Fe(III) (4), Cd(II) (5), Zn(II) (6), Ni(II) (7), Mn(II) (8) від рН на МФПСС ($C_{Pd} = 1.89 \cdot 10^{-4}$, $C_{Au} = 0.2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m_{сорб} = 0.1$ г, $V = 25$ см³, $\tau_{сорб} = 20$ хв).

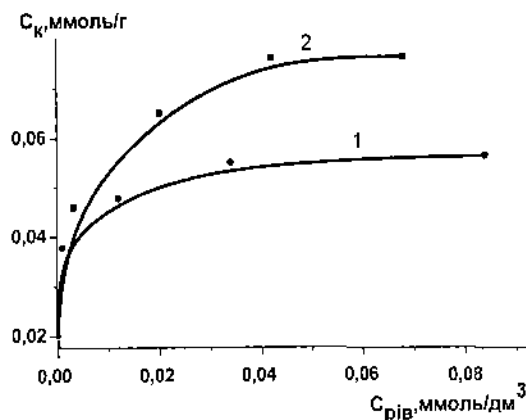


Рис. 3. Ізотерми сорбції золота (III) (1) та паладію (II) (2) на МФПСС ($V = 25$ см³, $m_{сорб} = 0.1$ г, рН ~ 1.9 , $\tau_{сорб} = 20-30$ хв).

рН та кислотності середовища. Необхідну кислотність та рН розчинів створювали додаванням 1 М розчинів HCl і NaOH та контролювали рН-метром-мілівольтметром рН-150 МА.

Наявність на поверхні одержаного сорбенту функціональних груп з донорними атомами сірки визначає його хіміко-аналітичні властивості по відношенню до досліджуваних металів. Кількісне вилучення золота відбувається навіть в сильно кислому середовищі, що свідчить про міцність утвореного поверхневого комплексу металу з прищепленими функціональними групами сорбенту. Сорбція паладію на 99 % спостерігається при рН > 1.5.

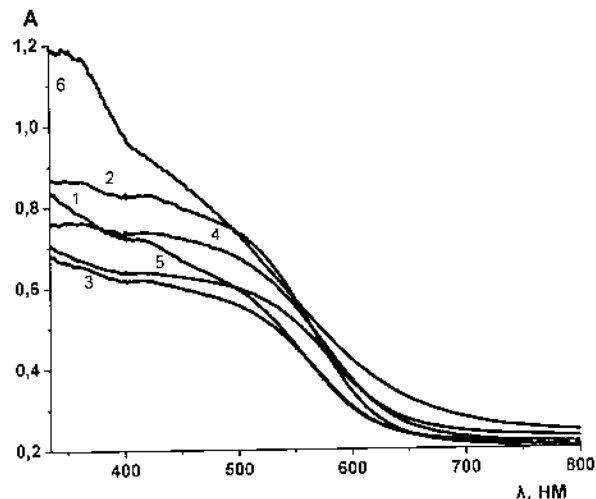


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття повітряно-сухих сорбатів паладію на МФПСС при різних значеннях рН та кислотності розчину ($m_{сорб} = 0.1$ г, $C_{Pd} = 1.89 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 25$ см³): 1 — 4 М HCl; 2 — 1 М HCl; 3 — рН 0.73; 4 — рН 2.94; 5 — рН 8.4; 6 — рН 9.2.

Як видно з рис. 2, кількісному вилученню в кислому середовищі даних металів не заважають присутні в досліджуваному розчині метали: Pb(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II). Також вилученню даних металів не заважає Cu(II), сорбція якої проходить при рН > 4.6.

На рис. 3 наведено ізотерми сорбції золота та паладію на МФПСС, які можуть бути віднесені до L-типу і обумовлені наявністю специфічної взаємодії між йонами металу та поверхнею сорбенту. Максимальна ємність МФПСС за золотом становить 0.057 ммоль/г, що свідчить про утворення на поверхні комплексів з мольним співвідношенням Au : SH $\sim$ 1:2. Максимальна ємність МФПСС за паладієм становить 0.076 ммоль/г. Судячи з ізотерми сорбції, при $C_L \gg C_{Pd(II)}$ утворюються поверхневі комплекси із співвідношенням $C_L : C_{Pd(II)} = 2:1$, що супроводжується кількісною сорбцією металу з розчину. Зі збільшенням поверхневої концентрації Pd(II), вірогідно, утворюються одночасно комплекси $C_L : C_{Pd(II)} = 2:1$ та $C_L : C_{Pd(II)} = 1:1$.

Характер спектрів дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів паладію на МФПСС, однаковим і тим же співвідношенням $C_L : C_{Pd(II)}$, одержаних при різних значеннях рН та кислотності середовища, не змінюється, що свідчить про однотипність утворених поверхневих комплексів паладію (рис. 4). При рН ≥ 9 та концентрації HCl ≥ 4 М спостерігається зміна у спектрах дифузного відбиття (рис.

4, криві 1,6), що можна пояснити руйнуванням поверхневих комплексів паладію.

Як видно з рис. 5, у СДВ адсорбтивів Pd на МФПСС в області 460—510 нм не спостерігається чітко виражених максимумів незалежно від поверхневого насичення сорбенту металом, що підтверджує утворення на поверхні одночасно комплексів різного складу. По мірі заповнення поверхні сорбенту металом спостерігається лише незначний батохромний зсув, що супроводжується значною зміною забарвлення — від насичено-жовтого до червоно-коричневого.

Інтенсивність забарвлення сорбатів не є прямо пропорційною вмісту паладію, однак суттєва зміна в забарвленні сорбатів, в залежності від його вмісту, дає змогу запропонувати візуальний тест-метод визначення паладію (II).

Тест-метод проводять наступним чином. Готують серію розчинів PdCl_2 об'ємом 25 см^3 , які містять по 12.5, 25, 50, 100, 200, 400, 800 мкг паладію та додають певний об'єм 1 М HCl чи 1 М NaOH , створюючи рН 2. До кожного розчину додають по 0.1 г модифікованого силікагелю — сорбент МФПСС і перемішують протягом 20 хв, а потім відокремлюють сорбент від кожного розчину фільтруванням. Таким чином, створюють тест-шкалу для визначення паладію у водних розчинах. За забарвленням зразків від насичено-жовтого до червоно-коричневого судять про кількість паладію в аналізованих розчинах. Колір сорбенту не змінюється при тривалому зберіганні. Тест-метод дозволяє визначати паладій в присутності зо-

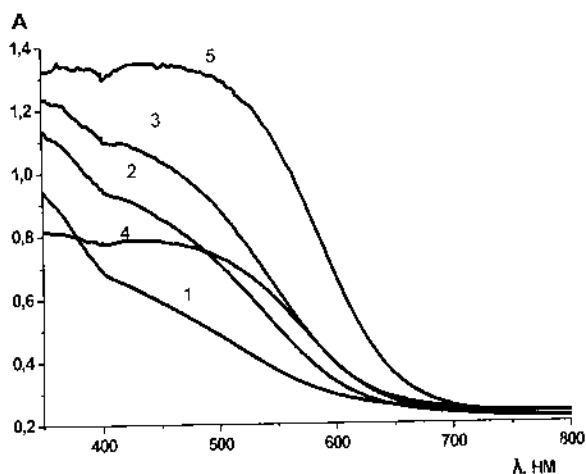


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття повітряно-сухих сорбатів паладію на МФПСС з різним вмістом Pd(II), мкг на 0.1 г сорбенту ($V=25 \text{ см}^3$): 1 — 62.5; 2 — 125; 3 — 250; 4 — 495; 5 — 960.

лота, що не дає забарвлених комплексів з прищепленими функціональними групами сорбенту та Pt(IV), сорбція якої відбувається лише при підвищеній температурі (70—90 °C). Тест-шкала та результати аналізу наведено в табл. 1. Розроблений тест-метод дозволяє визначати паладій у межах від 25 до 1000 мкг на 0.1 г сорбенту [9].

Т а б л и ц я 1

Тест-шкала для визначення паладію ($m_{\text{сорб}}=0.1 \text{ г}$, рН 1.7, $V=25 \text{ см}^3$, $\tau_{\text{сорб}}=20 \text{ хв}$, $n=3$)

C_{Pd} у розчині, мкг/см ³	Вміст Pd, мкг		Забарвлення сорбенту
	у розчині	на 0.1 г сорбенту	
0.5	12.5	12.4 ± 0.1	Не спостерігається
1	25.0	24.9 ± 0.1	Жовте
2	50.0	49.5 ± 0.5	Насичено-жовте
4	100	99.5 ± 0.5	Помаранчеве
8	200	199 ± 1	Насичено-помаранчеве
16	400	396 ± 2	Теракотове
32	800	795 ± 3	Червоно-коричневе

Т а б л и ц я 2

Сорбція золота (III) та паладію (II) на МФПСС у динамічному режимі з різних об'ємів водневої фази ($m_{\text{сорб}}=0.05 \text{ г}$, $n=3$)

$V_{\text{р-ну'}}$, дм ³	$C_{\text{мет}}$, мкг/мл			R , %
	у роз- чині	в елюенті розрахо- вано	в елюенті визначено*	
Pd(II), pH 1.8				
0.025	0.08	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.050	0.04	0.4	0.392 ± 0.004	98
0.10	0.02	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.25	0.008	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.50	0.001	0.4	0.390 ± 0.004	95
Au(III), pH 1.5				
0.025	0.08	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.050	0.04	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.10	0.02	0.4	0.392 ± 0.004	98
0.25	0.008	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.50	0.001	0.4	0.372 ± 0.004	93

* Атомно-адсорбційним та атомно-емісійним методами.

Для хімічного аналізу важливою є можливість кількісного елюювання сорбованого металу. Як десорбуючий реагент було обрано 5 %-й розчин тіосечовини в 1 М НСІ. Об'єм елюенту, достатній для 99.8 % десорбції золота та паладію, становить 5 см³. Концентрацію досліджуваних металів в елюенті визначали атомно-адсорбційним або атомно-емісійним методами. Експериментальні дані сорбції-десорбції вказаних металів з різних об'ємів водневої фази наведено в табл. 2.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що оптимальними умовами сорбції досліджуваних металів на МФПСС є область рН 0–3 для Au(III) та рН 1.3–3 для Pd(II). Вилучення цих металів за даних умов є кількісним і селективним, що дозволяє проводити їх визначення в присутності кольорових та важких металів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы сорбции золота и палладия на поверхности силикагеля, химически модифицированного N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными группами (МФПМС). Определена возможность количественного извлечения данных металлов из растворов больших объемов в присутствии сопутствующих металлов. Предложены сорбционно-атомно-адсорбционный и сорбционно-атомно-эмиссионный методы определения Au(III) и/или Pd(II) с их предварительным концентрированием на МФПМС. Разработан тест-метод определения палладия в водных растворах исследуемым сорбентом с пределом обнаружения 25 мкг Pd на 0.1 г сорбента.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
НАН України, Київ
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Processes of gold and palladium sorption on the surface of silica gel, chemically modified by N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea groups (MPhPUS), have been researched. The opportunity of quantitative extraction of these metals from the solutions of great volumes in the presence of concomitant metals has been established. The method of atomic-adsorption and atomic-emission determination of Au(III) and/or Pd(II) with their preliminary concentration on the MPhPUS has been proposed. Test-method of palladium determination in aqueous solutions by the studied sorbent has been developed with the determination limit of 25 mkg of Pd on 0.1 g of the sorbent.

1. *Мохоєдова О.Б., Мясоєдова Г.В., Кубракова И.В.* // Журн. аналит. химии. -2007. -62, № 7. -С. 679—695.
2. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
3. *Пат. № 41225, Україна, МПК(2009) B01J 45/00.* Опубл. 12.05.2009; Бюл. № 9, 2009.
4. *Вайбель С.* Идентификация органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
5. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
6. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ, изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
7. *Сиггица С., Хана Дж.Г.* Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
8. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов / Под ред. Ю.А. Золотова. -М.: Мир, 1971.
9. *Пат. № 41777, Україна, МПК(2009) G01N 31/22, G01N 31/20.* -Опубл. 10.06.2009; Бюл. № 11, 2009.

Надійшла 17.09.2009

УДК 543.2:542.61:611.185.1

В.С. Старова, С.А. Куличенко

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БЕЛКОВ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ

Исследовано влияние модифицирующих добавок электролита и гидротропа на взаимодействие додецилсульфата натрия с белками в водных растворах. Установлен характер изменения степени дисперсности растворов овальбумина, казеина и бычьего сывороточного альбумина в присутствии додецилсульфата натрия, салициловой кислоты и хлорида натрия при варьировании концентрационных и температурных условий. Показано разнонаправленное влияние салициловой кислоты и хлорида натрия на размеры формирующихся в мицеллярных растворах агрегатов. Высказано предположение о механизме мицеллярно-экстракционного концентрирования белков гидротроп-модифицированными фазами на основе додецилсульфата натрия.

© В.С. Старова, С.А. Куличенко, 2010

Существующие традиционные методы выделения белков из биологических объектов основаны на явлении полной или частичной денатурации протеинов при введении электролитов, органических растворителей, ионов тяжелых металлов, а также при нагревании [1]. Денатурация белка приводит к потере его биологической активности. Наиболее часто используемые методы осаждения и экстракции растворителями обеспечивают лишь частичное извлечение белковых субстанций из сложных объектов. Для повышения эффективности извлечения белков процесс проводят многократно, что неизбежно сказывается на экспрессности метода. Кроме того, такие методы концентрирования малопригодны для извлечения микроколичеств лабильных белковых субстратов [1]. Поэтому создание новых эффективных, экспрессных и избирательных методов извлечения и концентрирования белков является актуальной задачей [2, 3].

Эффективным методом концентрирования и разделения биологических субстратов в настоящее время выступает мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [4]. Перспективность мицеллярной экстракции обусловлена способностью фазы НПАВ избирательно извлекать гидрофобные белки [4], возможностью достижения высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы, а также хорошей сочетаемостью с физико-химическими методами определения [5—7]. Однако необходимость нагревания системы ограничивает возможности применения фаз неионных ПАВ для концентрирования лабильных биологических субстратов [8].

Альтернативой мицеллярной экстракции фазами неионных ПАВ выступают низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ (ИПАВ). Формирование фаз ИПАВ происходит при охлаждении мицеллярных растворов ниже температуры фазообразования (точки Крафта), а также при добавлении электролитов [9—11] и органических растворителей [12]. Использование фаз ионных ПАВ может способствовать повышению эффективности извлечения белков благодаря подключению электростатических взаимодействий. Отмечено существенное повышение эффективности концентрирования белков в присутствии гидротропных добавок. Так, степень извлечения альбумина фазами, формирующимися из растворов

додецилсульфата натрия (ДДСН) в присутствии модифицирующих добавок электролита и гидротропа, составляет более 99 % [13]. Во многих системах на основе ПАВ как эффективный гидротроп проявила себя салициловая кислота [14].

С нашей точки зрения, изучение коллоидно-химического состояния растворов белков в присутствии ионных ПАВ и модифицирующих добавок позволяет расширить представления о закономерностях извлечения белковых субстратов и об изменении их биологической активности при концентрировании мицеллярными фазами.

Коллоидно-химическое состояние белков в водном растворе так же, как и эффективность их извлечения в мицеллярные фазы ПАВ, зависит от гидрофобности, заряда, строения и размера молекулы [1, 6, 15]. Существенно на эти параметры влияет кислотность среды, концентрация ПАВ и электролитов. Так, в присутствии большого количества электролита происходит нейтрализация заряда белка и в растворе формируется осадок. Аналогичный эффект наблюдается при рН, близких к изоэлектрической точке белка (pH_{IE}) [1].

В растворах белки взаимодействуют с ПАВ с образованием ассоциатов (комплексов) переменного состава [16, 17]. Состав и устойчивость комплексов ПАВ—белок являются предметом систематического исследования [18—21]. Характер образующихся продуктов зависит преимущественно от природы и концентрации компонентов системы. Взаимодействия белка с неионным ПАВ основаны преимущественно на механизмах гидрофобного связывания. В зависимости от концентрации НПАВ в системе образуются гидрофильные либо гидрофобные комплексы. Последние склонны к коагуляции и выпадению в осадок [17]. Устойчивые комплексы белок—ИПАВ формируются в системе за счет одновременного проявления гидрофобных и электростатических взаимодействий. При этом характер взаимодействия ионного ПАВ с белком зависит от концентраций обоих компонентов в системе [16].

На специфику взаимодействий в системе ПАВ—белок существенное влияние оказывают добавки электролитов и органических модификаторов [21—23]. Однако механизмы взаимодействия ПАВ—белок в присутствии электролитов и гидротропов детально не изучены, а вопрос о коллоидно-химическом состоянии системы в момент фазообразования при концентрировании белка остается открытым. Поэтому целью работы было изуче-

ние коллоидно-химического состояния растворов белков в присутствии додецилсульфата натрия, электролита (хлорида натрия) и гидротропа (салициловой кислоты).

В работе использовали додецилсульфат натрия (Merck, содержание основного вещества >98.5 %). Модификаторы хлорид натрия и салициловая кислота были квалификации ч.д.а. Их рабочие растворы готовили растворением соответствующих точных навесок в дистиллированной воде.

Рабочие растворы овальбумина ($M_r=4.3 \cdot 10^4$ Da, $pI=4.8$) готовили растворением соответствующих навесок в воде согласно [24]. Концентрацию овальбумина рассчитывали в мг/мл (в расчете на сухое вещество). Рабочие растворы казеина ($M_r=(7.5-10) \cdot 10^4$ Da, $pI=4.7$) и бычьего сывороточного альбумина — БСА ($M_r=6.7 \cdot 10^4$ Da, $pI=4.9$) готовили растворением точных навесок в 0.05 M растворе ДДСН.

Фазовое состояние системы оценивали по светорассеянию растворов в длинноволновой области (400—800 нм). Измерение спектров в растворах ДДСН проводили при температурах выше температуры фазообразования ($T_{\text{фО}}$). В эксперименте оценивали мутность (τ) и фактор рассеивания (F) растворов в системе ДДСН—белок—гидротроп—электролит. Значение мутности рассчитывали по формуле: $\tau = 2.3A/l$, где A — оптическая плотность, l — толщина кюветы. Величину F определяли как тангенс угла наклона зависимости в координатах $\lg A - \lg \lambda$. Значение фактора рассеивания F меньше 4 соответствует коллоидной степени дисперсности системы. В литературе приведены таблицы пересчета F в интервале значений 2—4 на размер коллоидной частицы [25].

Светорассеяние растворов изучали, измеряя спектры поглощения на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Светопоглощение водных растворов овальбумина при концентрации 0.1 мг/мл в интервале длин волн 400—800 нм минимально, а значение фактора рассеивания ($F > 4$) свидетельствует о псевдомолекулярной степени дисперсности системы. Увеличение концентрации овальбумина более 0.3 мг/мл приводит к уменьшению F и возрастанию мутности раствора, что логично связать с формированием коллоидных частиц. Для растворов казеина и БСА тенденция к увеличению размера частиц с ростом концентрации белка сохраняется.

Для водных растворов белков при $pH \approx pH_{IE}$ зависимости $\tau=f(pH)$ и $F=f(pH)$ обнаруживают логичный максимум мутности и соответствующий минимум фактора рассеивания. При этом характер изменения коллоидно-химического состояния растворов во времени зависит от pH. Так, в широком интервале pH фактор рассеивания во времени увеличивается, мутность растворов изменяется мало, что можно объяснить перераспределением частиц по размерам. Однако при $pH \approx pH_{IE}$ для всех изученных белков мутность и фактор рассеивания растворов со временем уменьшаются, что свидетельствует о постепенном укрупнении частиц и одновременной их седиментации.

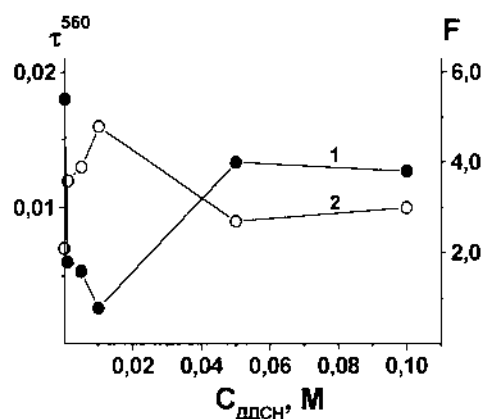


Рис. 1. Зависимость фактора рассеивания (1) и мутности (2) растворов овальбумина от концентрации ДДСН. $C_{\text{белка}}=2$ мг/мл, $t=5$ мин, $\lambda=560$ нм.

Влияние ДДСН на коллоидно-химическое состояние раствора овальбумина существенно зависит от содержания обоих компонентов. Так, при увеличении концентрации ДДСН до 0.01 M мутность раствора возрастает, значение фактора рассеивания уменьшается, и в системе формируются коллоидные частицы (рис. 1). При этом максимальное значение мутности и, соответственно, минимальное значение фактора рассеивания наблюдается при концентрации ДДСН, близкой к критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Дальнейшее повышение концентрации ДДСН приводит к уменьшению интенсивности светорассеяния растворов и возрастанию величин F , что свидетельствует о постепенном переходе системы в псевдомолекулярную степень дисперсности (рис. 1). Для БСА характер зависимостей $\tau=f(C_{\text{ДДСН}})$ и $F=f(C_{\text{ДДСН}})$ сохраняется. Однако мутность и размер коллоидных частиц в растворах

казеина в интервале концентраций ДДСН 0.001—0.1 М практически не изменяется. Стабильность коллоидно-химических параметров растворов казеина связана с высокой гидрофобностью последнего и свидетельствует о необходимости введения больших (>0.1 М) концентраций ДДСН для перевода системы в молекулярную степень дисперсности.

В присутствии ДДСН влияние кислотности на состояние растворов белков становится менее значимым. Так, добавки ДДСН нивелируют проявление изоэлектрической точки белка на кривых $\tau=f(\text{pH})$, однако экстремум при $\text{pH} \approx \text{pH}_{IE}$ на зависимости $F=f(\text{pH})$ сохраняется.

Формирующиеся при охлаждении индивидуальных растворов ДДСН кристаллические фазы белок практически не извлекают и для дальнейшего применения в целях концентрирования белковых молекул малопригодны.

Добавки электролита снижают ККМ в растворах ПАВ, увеличивают числа агрегации и размер мицелл [26].

Повышение концентрации NaCl в мицеллярном растворе ДДСН приводит к постепенному увеличению мутности и способствует образованию крупных коллоидных частиц (рис. 2, кривые 2). При этом со временем, в результате перераспределения частиц по размерам, значение фактора рассеивания немного увеличивается.

Интересно отметить, что изменение параметров фазообразования и агрегатного состояния формирующихся в системе ДДСН—NaCl мицеллярных фаз происходит при концентрациях электролита ≥ 0.3 и ≥ 0.7 М. Это коррелирует с началом формирования коллоидных агрегатов в системе и увеличением их числа соответственно.

При повышении концентрации NaCl до 0.7 М происходит резкое уменьшение значения фактора рассеивания и в растворе белок—NaCl образуются крупные коллоидные агрегаты (рис. 2, кривые 1). Такие коллоидные системы достаточно стабильны во времени. Однако повышение концентрации NaCl выше 0.7 М способствует увеличению значения F и уменьшению мутности раствора, что вызвано седиментацией белка вследствие высаливающего действия больших концентраций электролита (рис. 2, кривые 1).

Увеличение содержания электролита в системе ДДСН—белок до 0.3 М приводит к уменьшению значения фактора рассеивания, однако на мутность практически не влияет. В интервале концен-

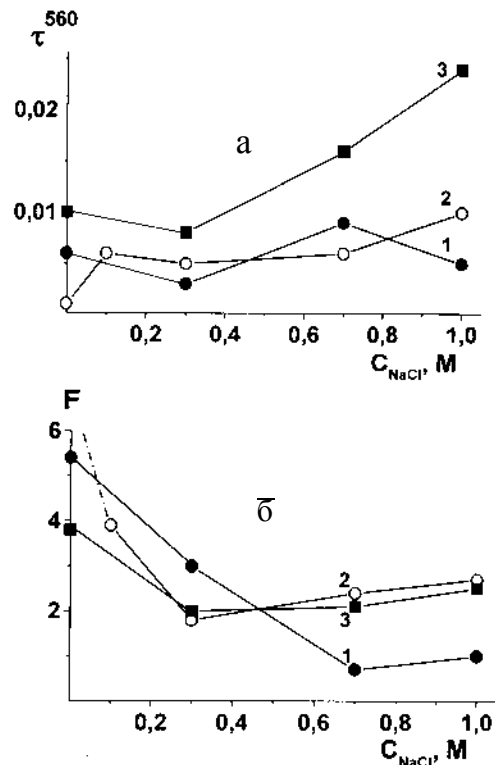


Рис. 2. Зависимость мутности (а) и фактора рассеивания (б) растворов овальбумина и ДДСН от концентрации хлорида натрия. $C_{\text{белка}} = 2$ мг/мл (1, 3), $C_{\text{ДДСН}} = 0$ (1), 0.1 М (2, 3); $t = 5$ мин, $\lambda = 560$ нм.

траций хлорида натрия 0.3—1 М мутность раствора овальбумина резко возрастает, а значение F изменяется мало (рис. 2, кривые 3). Таким образом, небольшие добавки электролита увеличивают размеры частиц до коллоидной степени дисперсности, а наличие избытка хлорида натрия способствует увеличению числа агрегатов в системе.

Аналогичное действие электролит оказывает на состояние растворов БСА в ДДСН. Так, при $C_{\text{NaCl}} > 0.7$ М размер агрегатов БСА увеличивается. Наиболее ярко высаливающее действие электролита проявляется на зависимостях $\tau=f(C_{\text{NaCl}})$ и $F=f(C_{\text{NaCl}})$ для системы ДДСН—казеин: увеличение размеров агрегатов происходит при существенно меньших концентрациях хлорида натрия. При постепенном увеличении концентрации электролита до 0.7 М в системе отмечается рост числа частиц и перераспределение их по размеру. При $C_{\text{NaCl}} > 0.7$ М в растворе формируется осадок. Примечательно, что повышение концентрации ДДСН приводит к стабилизации коллоидно-

го раствора казеина. Поэтому при высоких концентрациях ДДСН (>0.05 М) для образования осадка белка необходимо добавить большее количество электролита.

Во времени водные растворы белков стабильны в широком интервале концентраций хлорида натрия. Однако при $C_{\text{NaCl}} > 0.7$ М со временем происходит постепенное укрупнение частиц, о чем свидетельствует небольшое уменьшение значения фактора рассеивания и увеличение мутности.

Добавки ДДСН оказывают стабилизирующее действие на коллоидно-химическое состояние раствора белка и частично уменьшают степень его денатурации в присутствии электролита (рис. 2, б). При этом белковые субстраты эффективно извлекаются формирующимися в системе ДДСН—NaCl кристаллическими фазами.

В литературе отмечается существование трех групп гидротропных добавок, характеризующихся имманентной спецификой влияния на ККМ, размер и числа агрегации мицелл ПАВ [26]. Гидротропы первого типа увеличивают значения ККМ, уменьшают размер и числа агрегации мицелл. Гидротропы второй группы (ароматические и алифатические спирты с $n > 4$, гликоли и эфиры) снижают ККМ и образуют смешанные мицеллы. Понижение ККМ способствует росту чисел агрегации и размера мицелл. Специфично влияние на числа агрегации ПАВ низших спиртов с $n = 1-3$ (третья условно выделенная группа гидротропов). При небольших концентрациях они частично сольбилизируются мицеллами ПАВ и понижают ККМ. При увеличении содержания таких спиртов в растворе значение ККМ возрастает, а само явление мицеллообразования проявляется в меньшей степени [26].

Салициловая кислота относится к смешанному типу модификаторов. Так, при небольших концентрациях салициловой кислоты (<0.01 М) интенсивность светорассеяния мицеллярных растворов ДДСН и размер частиц увеличиваются (рис. 3, кривые 2). Дальнейшее повышение содержания гидротропа в растворе, наоборот, приводит к постепенному разрушению коллоидных агрегатов и при $C_{\text{HSal}} > 0.02$ М система переходит в псевдомолекулярную степень дисперсности (рис. 3, кривые 2).

В присутствии небольших добавок салициловой кислоты (<0.01 М) мутность в водном растворе овальбумина растет, а значение фактора рассеивания уменьшается. Система при этом переходит в коллоидную степень дисперсности. Увели-

чение концентрации добавки приводит к повышению светорассеяния раствора белка и стабилизации показателя фактора рассеивания, что свидетельствует об увеличении числа коллоидных частиц в системе (рис. 3, кривые 1).

Для растворов ДДСН—белок характер гидротропного действия салициловой кислоты сохраняется: малые концентрации усиливают коллоидообразование в системе, а большие — наоборот, переводят систему в псевдомолекулярное состояние (рис. 3, кривые 3). Ход приведенных на рис. 3 зависимостей $\tau = f(C_{\text{HSal}})$ и $F = f(C_{\text{HSal}})$ свидетельствует о большей устойчивости растворов белок—ДДСН к дестабилизирующему действию гидротропа.

Аналогичное действие салициловая кислота оказывает и на коллоидно-химическое состояние растворов казеина. Так, при $C_{\text{HSal}} < 0.02$ М в растворе казеин—ДДСН наблюдается уменьшение значения фактора рассеивания и увеличение мутности, а при $C_{\text{HSal}} > 0.02$ М мутность и фактор рассеивания, наоборот, увеличивается. Однако во

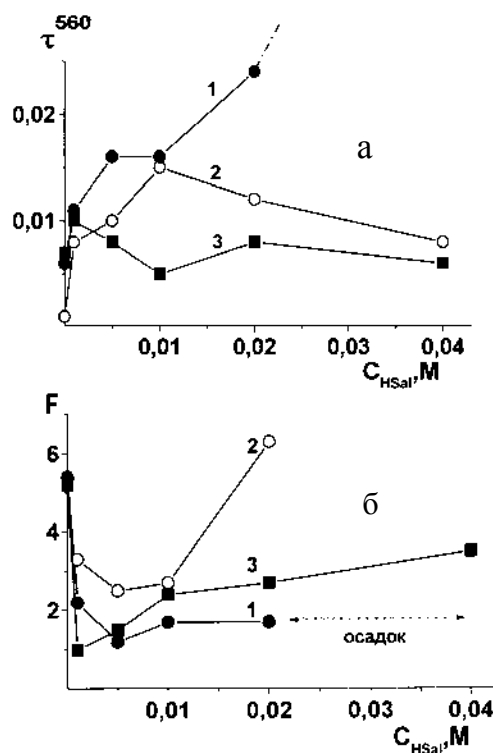


Рис. 3. Зависимость мутности (а) и фактора рассеивания (б) растворов белка и ДДСН от концентрации салициловой кислоты. $C_{\text{белка}} = 0$ (2), 2 мг/мл (1, 3); $C_{\text{ДДСН}} = 0$ (1); 0.1 М (2, 3), $t = 5$ мин, $\lambda = 560$ нм.

всем концентрационном интервале система обладает псевдоколлоидной степенью дисперсности ($F < 3$). Введение салициловой кислоты в мицеллярные растворы БСА способствует укрупнению частиц и увеличению интенсивности светорассеяния, а при концентрации модификатора более 0.02 М в растворе образуется осадок.

Во времени гидротропное действие салициловой кислоты усиливается. Так, мутность водных растворов белка и ДДСН в присутствии салициловой кислоты со временем несколько уменьшается, а фактор рассеивания возрастает. Размеры коллоидных частиц стабильны лишь на протяжении 30 мин, затем происходит постепенное возрастание значения фактора рассеивания и уменьшение мутности. При этом интенсивность действия салициловой кислоты на коллоидно-химическое состояние системы во времени пропорциональна ее концентрации.

Предварительно было установлено, что формирующиеся при охлаждении в присутствии салициловой кислоты мицеллярные фазы ДДСН для концентрирования белковых молекул мало пригодны.

Вследствие противоположно направленного и взаимно компенсирующего влияния электролита и гидротропа в трехкомпонентной системе ДДСН—НСал—NaCl при температурах больше $T_{\text{ФО}}$ образуются агрегаты коллоидной степени дисперсности. При этом увеличение концентрации салициловой кислоты приводит к росту размеров и стабилизации коллоидных частиц (рис. 4, кривые 1,2). Добавки хлорида натрия увеличивают мутность раствора ДДСН—НСал—NaCl и практически не влияют на значение фактора рассеивания, что свидетельствует об увеличении числа коллоидных агрегатов в системе (рис.5, кривые 1,2).

Влияние концентрации гидротропа в системе белок—ДДСН—НСал—NaCl характеризуется увеличением мутности и фактора рассеивания, что свидетельствует об увеличении числа частиц в растворе и перераспределении их по размерам (рис. 4, кривые 3,4). При увеличении содержания NaCl в системе мутность растет, фактор рассеивания уменьшается, и, соответственно, размер частиц увеличивается (рис. 5, кривые 3,4).

Для трехкомпонентных систем, содержащих казеин и БСА, разнонаправленное действие электролита и салициловой кислоты на коллоидно-химическое состояние раствора сохраняется. Добав-

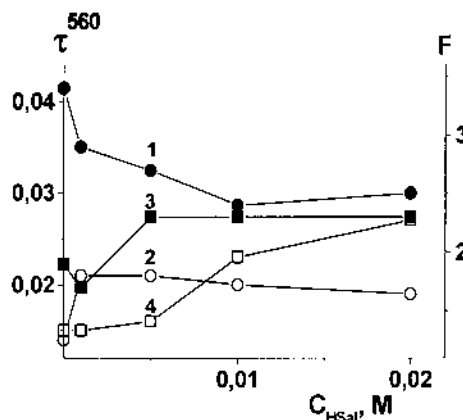


Рис. 4. Зависимость фактора рассеивания (1,3) и мутности (2,4) растворов в системе белок—ДДСН—NaCl от концентрации салициловой кислоты. $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{NaCl}} = 0.7$ М, $C_{\text{белка}} = 0$ (1,2), 2 мг/мл (3,4); pH 8, $t = 5$ мин, $\lambda = 560$ нм.

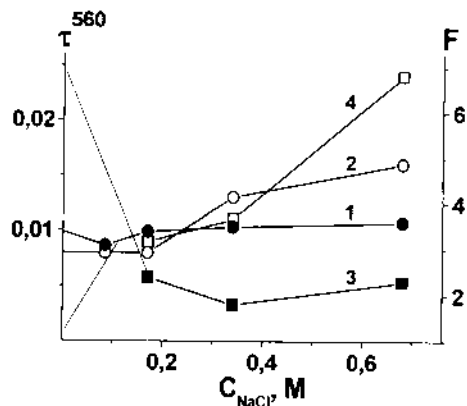


Рис. 5. Зависимость фактора рассеивания (1,3) и мутности (2,4) растворов в системе белок—ДДСН—НСал от концентрации хлорида натрия. $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$, $C_{\text{НСал}} = 0.02$ М, $C_{\text{белка}} = 0$ (1,2), 2 мг/мл (3,4); pH 8, $t = 5$ мин, $\lambda = 560$ нм.

ки гидротропа увеличивают значение фактора рассеивания, а добавки электролита — уменьшают.

При постоянной температуре раствора ($T > T_{\text{ФО}}$) в концентрационных интервалах $C_{\text{НСал}} = 0.001—0.02$ М и $C_{\text{NaCl}} = 0.1—0.7$ М состояние трехкомпонентной системы во времени изменяется мало. Однако при $C_{\text{НСал}} > 0.02$ М и $C_{\text{NaCl}} > 0.7$ М в системе формируется жидкая мицеллярная фаза. Такая фаза эффективно извлекает белок из водных растворов и представляется наиболее перспективной для дальнейшего использования в целях концентрирования биологических субстратов.

На размер мицелл и числа агрегации ПАВ

значительно влияет температура — ее повышение способствует уменьшению ККМ и чисел агрегации [26]. С другой стороны, охлаждение растворов до температуры ниже T_{FO} приводит к формированию макрофазы. Так, при снижении температуры в системе ДДСН—НСал—NaCl наблюдается увеличение мутности раствора и укрупнение частиц (рис. 6). При температуре меньше 23 °C в раство-

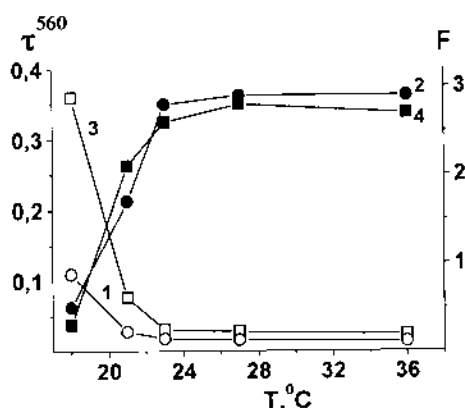


Рис. 6. Зависимость фактора мутности (1,3) и рассеивания (2,4) в системах ДДСН—НСал—NaCl (1,2) и белок—ДДСН—НСал—NaCl (3,4) от температуры растворов. $C_{\text{ДДСН}}=0.1$, $C_{\text{НСал}}=0.02$, $C_{\text{NaCl}}=0.7$ М; $C_{\text{белка}}=0$ (1,2), 2 мг/мл (3,4); pH 3, $\lambda=560$ нм.

ре образуется видимый осадок. Идентичность хода приведенных на рис. 6 температурных зависимостей для мицеллярных систем ДДСН в присутствии и в отсутствие овальбумина подтверждает то, что формирование осадка обусловлено фазовым расслоением раствора, а не выпадением денатурированного белка. Это позволяет предположить, что мицеллярно-экстракционное концентрирование белков гидротроп-модифицированными фазами ДДСН происходит по механизму сольубилизации молекулы белка с дальнейшим фазообразованием при охлаждении раствора. При этом высаливающее действие компонентов системы ДДСН—НСал—NaCl исключено.

Полученные результаты позволяют провести рациональный выбор типа системы, использование которой для концентрирования белков из природных объектов позволяет достичь оптимальных параметров фазообразования и извлечения. Так, оптимальной является система ДДСН—салициловая кислота—хлорид натрия при концентрациях $C_{\text{ДДСН}}=0.05$ М, $C_{\text{НСал}}=0.02$ М и $C_{\text{NaCl}}=0.7$ М.

Таким образом, в работе исследовано влия-

ние кислотности, концентраций додецилсульфата натрия, салициловой кислоты и хлорида натрия на коллоидно-химическое состояние растворов овальбумина, казеина и бычьего сывороточного альбумина. Обнаружено, что в присутствии небольших добавок додецилсульфата натрия в водном растворе альбумина формируются коллоидные частицы, а избыток ДДСН переводит систему в псевдомолекулярную степень дисперсности. При $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{IE}}$ в растворах белков образуются частицы коллоидной степени дисперсности. Установлено, что присутствие хлорида натрия способствует увеличению размеров и числа белковых коллоидных частиц. Небольшие концентрации салициловой кислоты усиливают коллоидообразование в растворе, а большие — наоборот, переводят систему в псевдомолекулярное состояние. Вследствие противоположно направленного и взаимно компенсирующего влияния электролита и гидротропа в трехкомпонентной системе ДДСН—НСал—NaCl при температурах выше T_{FO} образуются коллоидные частицы. Показано, что охлаждение растворов ДДСН—НСал—NaCl приводит к увеличению мутности и укрупнению частиц в системе. На основе полученных в работе данных высказано предположение о механизме мицеллярно-экстракционного концентрирования белков гидротроп-модифицированными фазами додецилсульфата натрия.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок електроліту та гідротропу на взаємодію додецилсульфату натрію з білками. Встановлено характер зміни дисперсності розчинів овальбуміну, казеїну та бичачого сировоточного альбуміну в присутності додецилсульфату натрію, салицилової кислоти та хлориду натрію при варіюванні концентраційних і температурних умов. Показано різнонаправлений вплив салицилової кислоти та хлориду натрію на розміри утворюваних у мицеллярних розчинах агрегатів. Висловлено припущення про механізм мицеллярно-екстракційного концентрування білків гідротроп-модифікованими фазами на основі додецилсульфату натрію.

SUMMARY. The influence of the electrolyte and hydrotrope additives on the interaction of the sodium dodecylsulfate with proteins was investigated. The character of the changes of the ovalbumin, casein and bovine serum albumin solutions dispersion in the presence of various concentrations of the sodium dodecylsulfate, salicylic acid and sodium chloride was estimated. The differently directed influences of the salicylic acid and sodium chloride on the particle size in micellar solutions were shown.

The mechanism of the micellar extraction of the proteins by hydrotrope-modified phases of sodium dodecylsulfate was proposed.

1. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. -М: Высш. шк., 2000.
2. Yang T.H., Yet M.G. // J. Bioscience and Bioengineering. -2001. -92, № 3. -P. 214—220.
3. Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H. // Trends Anal. Chem. -1995. -14, № 5. -P. 213—217.
4. Liu S., Tobias R, McClure S. et al. // Clin. Biochem. -1997. -30, № 6. -P. 455—463.
5. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 7. -С. 679—686.
6. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. -2003. -59, № 4. -P. 767—773.
7. Garrido M., Di Nesio M.S., Lista A.G. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -502, № 2. -P. 173—177.
8. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
9. Tagashira S., Murakami Y., Yano M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1998. -71. -P. 2137—2140.
10. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S. et al. // Anal. Bioanal. Chem. -2005. -382. -P. 1413—1418.
11. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. et al. // Anal. Chim. Acta. -1999. -392. -P. 29—38.
12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
13. Куличенко С.А., Дорожук В.А., Старова В.С. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 8. -С. 1263—1268.
14. Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W. // Langmuir. -2002. -18. -P. 1056—1064.
15. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -299, № 1. -P. 403—409.
16. Кукушкина А.Н., Деркач С.Р., Ужинов Б.М. и др. // Изв. КГТУ. -2008. -№ 13. -С. 59—62.
17. Ямпольская Г.П., Задымова Н.М., Тарасевич Б.Н., Еленский А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2004. -45, № 6. -С. 371—375.
18. Кудряшова Е.В., Гладили А.К., Левашиов А.В. // Успехи биологической химии. -2002. -42. -С. 257—294.
19. Mackie A., Wilde P. // Adv. in colloid and interface science. -2005. -117, № 1—3. -P. 3—13.
20. Tofani L., Feis A., Snoke R. E. et al. // Biophys. J. -2004. -87, № 2. -P. 1186—1195.
21. Chodankar S., Aswal V.K., Hassan P.A., Wagh A.G. // Physica B: Condensed matter. -2007. -398, № 1. -P. 112—117.
22. Schweitzer B., Zanette D., Itri R. // J. colloid and interface science. -2007. -277, № 2. -P. 285—291.
23. Еремин А.Н., Карасева Е.И. // Биоорганическая химия. -1991. -17, № 5. -С. 610—617.
24. Наджафова О.Ю. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу "Біоаналітика" для студентів хімічного факультету кафедри аналітичної хімії. -Київ: ВПЦ "Київський університет", 2006.
25. Кленин В.И., Щеполев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. -Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977.
26. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. -М: Химия, 1990.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 15.06.2009

Валентин Петрович Черних (до 70-річчя з дня народження)



5 січня виповнилось сімдесят років ректорові Національного фармацевтичного університету Валентину Петровичу Черних – члену-кореспонденту Національної академії наук України, доктору фармацевтичних наук, доктору хімічних наук, професору.

Понад п'ятдесят років свого життя В.П. Черних віддав служінню благодійній місії – підго-

товці фахівців для фармацевтичної галузі, наукових і науково-педагогічних кадрів, розбудові та реорганізації Національного фармацевтичного університету – головного фармацевтичного вищого навчального закладу України з 200-літньою історією, реформуванню вищої фармацевтичної освіти та фармацевтичної галузі України.

Валентин Петрович пройшов шлях від студента, аспіранта, асистента, доцента, професора, завідувача кафедри, декана, проректора з навчальної роботи до ректора Національного фармацевтичного університету (НФаУ), який він очолює протягом 30 років. Під керівництвом талановитого організатора Харківський фармацевтичний інститут, в якому навчалось 1600 студентів за однією спеціальністю “фармація” та працювало 6 докторів і 73 кандидати наук, виріс в унікальний науково-освітній комплекс – Національний фармацевтичний університет, де сьогодні навчаються 17,5 тисяч студентів за 14 спеціальностями та здійснюють науково-педагогічну діяльність 110 докторів та 500 кандидатів наук, середній вік яких складає 45 років. У 1991 році Харківський фармацевтичний інститут один із перших серед 900 вищих навчальних закладів отримав статус акредитованого на союзному рівні, в 1999 – у першій п'ятірці набув статусу національного.

Завдяки В.П. Черних здійснено кадровий прорив у НФаУ: з 1980 року підготовлено понад 130 докторів і майже 650 кандидатів наук. За рейтингом ЮНЕСКО серед 200 кращих університетів НФаУ має один з найвищих показників якості науково-педагогічного потенціалу. За останні 15 років в університеті відкрито 13 нових спеціальностей, Інститут підвищення кваліфікації спеціалістів фармації, коледж.

Протягом останніх десятиріч НФаУ є флагманом фармацевтичної освіти серед навчальних закладів країн СНД. Це – університет європейського рівня, визнаний у світі спеціалізований вищий навчальний заклад, що забезпечує комплексну підготовку фахівців за всіма напрямками фармацевтичної галузі, в якому отримали вищу освіту понад 50 тисяч спеціалістів, серед них – понад 6 тисяч магістрів фармації для 82 країн світу. Підготовка фахівців для зарубіжжя є вагомим фактором піднесення міжнародного іміджу нашої країни.

З метою реалізації державної політики кадрового забезпечення галузі В.П. Черних запропонована система підготовки фахівців “на місцях” шляхом відкриття мережі з 20 фармацевтичних факультетів при медичних навчальних закладах. Він є ініціатором та одним із авторів розробки Концепції розвитку фармацевтичної галузі та освіти України, розширення спектру спеціальностей для фармацевтичної галузі, засновником новітнього напрямку у фармації: фармацевтичної опіки хворих, системи контролю якості ліків, у тому числі впровадження біоеквівалентності на засадах належної клінічної практики відповідно до світових вимог.

Для піднесення авторитету та визнання на державному рівні фармацевтичної галузі за ініціативою та безпосередньою участю В.П. Черних в Україні встановлено професійне свято – День фармацевтичного працівника, запроваджено нову державну нагороду – почесне звання “Заслужений працівник фармації України”, створено скульптурну композицію “Фармація у віках” – перший пам'ятник фармацевтові.

В.П. Черних став ідеологом зміцнення галузі та організатором проведення на базі університету V і VI Національних з'їздів фармацевтів України, створення Фармацевтичної асоціації України.

Валентин Петрович – знаний вчений в галузі органічної хімії, праці якого широко відомі науковій спільноті України і зарубіжжя. Він є автором і співавтором 1156 наукових робіт, серед них підручник “Органічна хімія” у 3-х томах, за який вчений удостоєний Державної премії України в галузі науки і техніки у 2000 році (перший підручник для вищої фармацевтичної освіти України). Започатковано новий науковий напрямок – синтез біологічно-активних речовин – похідних дикарбонових кислот, створення на їх основі різних гетероциклічних структур та дослідження шляхів циклізації поліфункціональних реагентів в ансамблі гетероциклів. Но-

визну і пріоритетність наукових досліджень підтверджують 108 патентів України і Росії, 348 авторських свідоцтв. Понад 40 років віддано вченим підготовці докторів і кандидатів наук для вищої школи і практичної фармації: створена наукова школа хіміків-синтетиків, в рамках якої вченим підготовлено понад 60 докторів і кандидатів наук, винайдено 16 нових лікарських препаратів.

За результатами багатолітніх наукових досліджень у галузі синтезу біологічно активних речовин у 1997 році В.П. Черних обрано членом-кореспондентом НАН України. В історії фармації України ця подія стала першим прикладом представництва фармацевтичної галузі в академічній науці.

Багато часу В.П.Черних віддає науково-організаційній та громадській діяльності. Він ініціатор видання 7 наукових журналів ВАК України. Протягом 30 років працював у Експертних радах ВАК СРСР та України. Нині очолює республіканську проблемну комісію “Фармація” МОЗ України, є головою науково-методичної комісії з фармації Міністерства освіти і науки України, членом вченої ради ДП “Державний фармакологічний центр” МОЗ України, Президії Фармакопейного Комітету МОЗ України, членом вченої медичної ради МОЗ України, бюро Державного фармакологічного центру з реєстрації лікарських засобів і препаратів, секції хімії та

хімічної технології Комітету з Державних премій у галузі науки і техніки, членом колегії Держінспекції з контролю якості лікарських препаратів МОЗ України, віце-президентом Фармацевтичної асоціації України, президентом Фармацевтичної асоціації Харківщини. Обирався депутатом Київської районної (1986) та міської Ради народних депутатів (1985–1987). У 1999 році Міжнародний біографічний центр та Американський біографічний інститут визнали В.П. Черних одним із визначних вчених світу, що здійснює активну міжнародну та просвітницьку діяльність.

Звитязна праця та великі заслуги вченого, педагога, громадського діяча були вшановані державою: він нагороджений орденами “Знак Пошани”, “Трудового Червоного Прапора”, орденами України “За заслуги” I, II, III ступенів, Князя Ярослава Мудрого V ступеня, Почесною грамотою Верховної Ради України, почесними грамотами й відзнаками МОЗ і МОН України. Йому присвоєно почесні звання “Заслужений винахідник УРСР”, “Заслужений діяч науки і техніки УРСР”.

Наукова громадськість, колеги, учні, друзі від щирого серця вітають Валентина Петровича зі славним ювілеєм і бажають йому нових звершень, невичерпного творчого натхнення, довголіття на науково-освітній ниві України.