

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 76
июнь
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ДУДКО А.В., БОНЬ В.В., КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І. Синтез та молекулярна будова [біс-(1-амінопенталіден-1,1-дифосфонато-N,O)] Pd(II) дигідрату 71
- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Поведінка оксидів перехідних та рідкісноземельних металів у розплаві фторидів натрію та цирконію 74
- ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛІЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО Є.А., МУРАФА Н., РОГОВЦОВ О.О., ШУБРТ Я. Формування наноструктур оксид нікелю—оксид індію методом CVD 77
- ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.Є. Механізм утворення потрійних сполук у системі $Tl_2Se-SnSe_2$ 81
- ДІЙЧУК В.В., ВОЛОЩУК А.Г., НЕЧИПОРУК В.В. Термодинамічні та електрохімічні дослідження міжфазної границі CdTe—електроліт 84
- КЛИМЕНКО Н.Ю., ГАЛАГАН Н.П. ІЧ-спектроскопічне дослідження високодисперсного кремнезему, титано- та алюмокремнеземів, модифікованих білком 89
- СТЕЦИК В.В. Концентрації практично граничного ступеня електролітичної дисоціації кислот та основ у розчинниках з автопротолізом 93

Електрохімія

- СЛОБОДЯНЮК І.О., ЩЕРБАКОВА Л.Г., КОЛБАСОВ Г.Я., РУСЕЦЬКИЙ І.А., ОБЛОВАТНА С.Я. Фоточутливість анодів на основі полікристалічних плівок CdSe та $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$ 98
- ГЛОБА Н.І., ПРИСЯЖНИЙ В.Д., ПОТАПЕНКО О.В., ДІАМАНТ В.А. Електрохімічні характеристики катода $LiMn_2O_4$ в електролітах на основі сольватів лінійний ефір—літєва сіль 101
- САВЧУК А.В., ТУМАНОВА Н.Х., БУРЯК М.І. Електрохімічна поведінка рутенію в низькотемпературних розплавлених електролітах 105

Аналітична хімія

- СУХАРЕВ С.М., СУХАРЕВА О.Ю., ДЕЛЕГАН-КОКАЙКО С.В. Екстракційно-фотометричне визначення галію та індію 110
- МАГА І.М. Хіміко-аналітичні характеристики триазену 3,5-дихлораніліну 115

Органічна хімія

- СМОЛЯР М.М., АБРАМЯНЦ М.Г., ОЛІЙНИК М.М., МАТВЄЄВА Д.І., БОРОДКІН Я.С. Дегідрування 4-арил(гетарил)похідних спінацеаміну і спінацину в м'яких умовах 121
- ІВЛЄВА Т.М., МОРЕНКО В.В., НИКОЛАЄВСЬКИЙ А.М. Вплив фенольних антиоксидантів на окиснення кумолу в емульсії 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ДУДКО А.В., БОНЬ В.В., КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И. Синтез и молекулярное строение [бис-(1-аминопенталиден-1,1-дифосфонато-N,O)] Pd(II) дигидрата	71
ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Поведение оксидов переходных и редкоземельных металлов в расплаве фторидов натрия и циркония	74
ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО Е.А., МУРАФА Н., РОГОВЦОВ А.А., ШУБРТ Я. Формирование наноструктур оксид никеля—оксид индия методом CVD	77
ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е. Механизм образования тройных соединений в системе $Tl_2Se-SnSe_2$	81
ДИЙЧУК В.В., ВОЛОЩУК А.Г., НЕЧИПОРУК В.В. Термодинамические и электрохимические исследования межфазной границы CdTe—электролит	84
КЛИМЕНКО Н.Ю., ГАЛАГАН Н.П. ИК-спектроскопическое исследование высокодисперсного кремнезема, титано- и алюмокремнезёмов, модифицированных белком	89
СТЕЦИК В.В. Концентрации практически предельной степени электролитической диссоциации кислот и оснований в растворах с автопротолизом	93

Электрохимия

СЛОБОДЯНЮК И.А., ЩЕРБАКОВА Л.Г., КОЛБАСОВ Г.Я., РУСЕЦКИЙ И.А., ОБЛОВАТНАЯ С.Я. Фоточувствительность анодов на основе поликристаллических плёнок CdSe и $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$	98
ГЛОБА Н.И., ПРИСЯЖНЫЙ В.Д., ПОТАПЕНКО А.В., ДИАМАНТ В.А. Электрохимическое поведение катода $Li_xMn_2O_4$ в электролитах на основе сольватов линейный эфир—литиевая соль	101
САВЧУК А.В., ТУМАНОВА Н.Х., БУРЯК Н.И. Электрохимическое поведение рутения в низкотемпературных расплавленных электролитах	105

Аналитическая химия

СУХАРЕВ С.Н., СУХАРЕВА О.Ю., ДЕЛЕГАН-КОКАЙКО С.В. Экстракционно-фотометрическое определение галлия и индия	110
МАГА И.М. Химико-аналитические характеристики триазена 3,5-дихлоранилина	115

Органическая химия

СМОЛЯР Н.Н., АБРАМЯНЦ М.Г., ОЛЕЙНИК Н.М., МАТВЕЕВА Д.И., БОРОДКИН Я.С. Дегидрирование 4-арил(гетарил)производных спинацеамина и спинацина в мягких условиях	121
ИВЛЕВА Т.Н., МОРЕНКО В.В., НИКОЛАЕВСКИЙ А.Н. Влияние фенольных антиоксидантов на окисление кумола в эмульсии	124

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

DUDKO A.V., BON' V.V., KOZACHKOVA A.N., TSARYK N.V., PEKHNYO V.I. Synthesis and molecular structure of the [bis-(1-aminopentane-1,1-diphosphonato-N,O)] Pd(II) dihydrate	71
PSHENICHNYI R.N., BLIZNYUK A.V., SAVCHUK R.N., OMELCHUK A.A. Behavior of transition and rare-earth metal oxides in sodium fluoride—zirconium fluoride melt	74
GERASIMCHUK A.I., ZHELEZNOVA L.I., MAZURENKO Ye.A., MURAFI H., ROGOVTSOV A.A., SHUBRT Ya. Formation nanostructures of nickel oxide—indium oxide by CVD-method	77
GLUKH O.S., SABOV M.Yu., BARCHII I.E. Formation mechanism of the ternary compounds in the $Tl_2Se-SnSe_2$ system	81
DIYCHUK V.V., VOLOSCHUK A.G., NECHYPORUK V.V. Thermodynamics and electrochemical investigations of CdTe—electrolyte phase boundary	84
KLIMENKO N.Yu., GALAGAN N.P. IR-spectroscopic study of protein-modified fine-grained silica, titano- and alumo-silicas	89
STETSYK V.V. Concentrations of partially border degree of electrolytic dissociation of acids and basements in solvent with autoprotoliz	93

Electrochemistry

SLOBODYANYUK I.A., SHCHERBAKOVA L.G., KOLBASOV G.Ya., RUSETSKII I.A., OBLOVATNAYA S.Ya. Photosensitivity of anodes on the basis of polycrystalline CdSe and $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$	98
GLOBA N.I., PRISYAZHNYI V.D., POTAPENKO A.V., DIAMANT V.A. Electrochemical characteristics $LiMn_2O_4$ cathode in electrolyte systems based on solvate linear ether—lithium salt	101
SAVCHUK A.V., TUMANOVA N.Kh., BURYAK N.I. Electrochemical behavior of ruthenium from low-temperature molten electrolytes	105

Analytical Chemistry

SUKHAREV S.N., SUKHAREVA O.Yu., DELEGAN-KOKAJKO S.V. Extraction-photometric determination of gallium and indium	110
MAGA I.M. Chemical-analytical characteristics of 3,5-dichloraniline triazene	115

Organic Chemistry

SMOLYAR N.N., ABRAMYANTS M.G., OLEJNIK N.M., MATVEYEVA D.I., BORODKIN Ya.S. Dehydrogenation of 4-aryl(hetaryl)spinaceamines and spinacines in the soft conditions	121
IVLEVA T.N., MORENKO V.V., NIKOLAYEVSKY A.N. Influence of phenolic antioxidants on oxidation of cumene in emulsion	124

УДК 661.898+539.26

А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ

[БИС-(1-АМИНОПЕНТАЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНАТО-N,O)] Pd(II) ДИГИДРАТА

Синтезирован и исследован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа комплекс Pd(II) с 1-аминопенталиден-1,1-дифосфоновой (АПДФ) кислотой с молярным соотношением металл : лиганд = 1:2. Установлено, что в кристаллическом состоянии образуется комплекс $[Pd(APDF)_2] \cdot 2H_2O$, в котором каждая молекула АПДФ координирована бидентатно атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы.

В последнее время бисфосфоновые кислоты с успехом применяются при лечении онкологических заболеваний, которые сопровождаются поражением кости [1]. Установлено, что бисфосфоновые кислоты не только снижают потерю костной ткани, но и уменьшают объем опухоли [2]. Эффективность при лечении костных метастазов проявляют и аминокзамещенные гем-бисфосфоновые кислоты, содержащие наряду с двумя фосфоновыми группами атом азота в боковой цепи [2]. В то же время для создания новых эффективных противоопухолевых препаратов ведутся исследования координационных соединений аминокзамещенных гем-бисфосфоновых кислот с металлами платиновой группы [3, 4].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию комплекса палладия (II) с 1-аминопенталиден-1,1-дифосфоновой (АПДФ) кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез 1-аминопенталиден-1,1-дифосфоновой (АПДФ) кислоты проводили согласно методике [5]. Попытки выделить в твердом виде бислигандный комплекс из системы K_2PdCl_4 —АПДФ = 1:2 оказались неудачными. В результате упаривания реакционного раствора были выделены исходные реагенты. К сдвигу равновесия реакции образования комплексов в сторону исходных реагентов могут приводить как увеличение концентрации хлорид-ионов, так и уменьшение pH при упаривании исходного раствора реагентов. Для удаления хлорид-ионов из системы синтез комплекса был осуществлен из раствора H_2PdCl_4 , полученного при растворении $PdCl_2$ в стехиометрическом количестве раствора HCl с последующим прибавлением нитрата серебра и осаждением хлорид-ионов в виде AgCl. В

полученный раствор, содержащий $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, добавляли двойной избыток 1-аминопенталиден-1,1-дифосфоновой кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 3 ч при 35—40 °С. При охлаждении раствора на протяжении нескольких суток наблюдалось выделение желтого мелкокристаллического осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и очищали повторной перекристаллизацией. Выход комплекса составил 90—91 %. Состав комплекса установлен на основании элементного анализа.

Найдено, %: С 8.10; Н 3.82; N 4.80; Р 21.20; Pd 18.22. Вычислено для $[Pd(APDF)_2] \cdot 2H_2O$, %: С 8.19; Н 4.12; N 4.78; Р 21.12; Pd 18.14.

Комплекс $[Pd(APDF)_2] \cdot 2H_2O$ (I) — желтого цвета, $t_{пл} = 239—238$ °С (с разложением).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ИК-спектр соединения I, записанный на приборе Specord M-80 в таблетке с KBr, характеризуется наличием большого числа полос поглощения, характерных для фосфоновых групп и колебаний связей Pd—O и Pd—N (табл. 1).

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения I с линейными размерами 0.05 x 0.05 x 0.50 мм проведено в токе азота при температуре –100 °С на дифрактометре Bruker Smart Apex II (λ MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta_{max} = 26.47^\circ$, сегмент сферы — $19 \leq h \leq 19$, $-19 \leq k \leq 19$, $-12 \leq l \leq 12$). Всего собрано 11872 отражения, из которых 2517 являются независимыми ($R_{int} = 0.1031$). Поглощение учтено полуэмпирически с использованием интенсивностей эквивалентных рефлексов с применением программы SADABS [7]. Кристаллы соединения I состава $C_{10}H_{32}N_2O_{14}P_4Pd$, $M = 598.62$, тетрагональные, про-

Т а б л и ц а 1

ИК-спектры $[\text{Pd}(\text{АПДФ})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

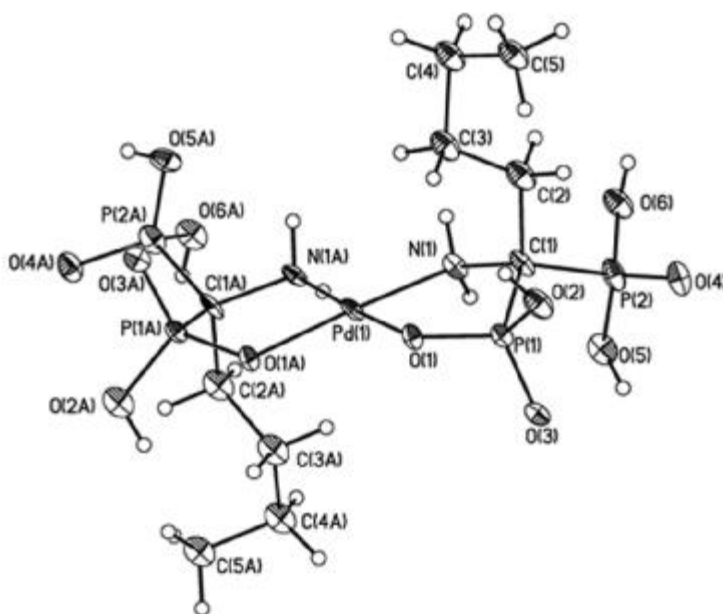
Полоса поглощения ν , см^{-1}	Отнесение
3438	ν (N–H)
1180	ν_{as} (PO_3)
989	ν_{s} (PO_3)
964	ν (P–OH) ₂
648, 772, 908	ν_{s} (P–OH)
532	ν (Pd–O)
452	ν (Pd–N)

странственная группа $P\bar{4}c2$, $a = 15.6550$ (11), $c = 10.0056$ (8) Å, $V = 2452.2$ (3) Å³, $Z=4$, $d_{\text{выч}} = 1.621$ г/см³, $\mu = 1.070$ мм⁻¹, $F(000) = 1300$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по квадратам структурных амплитуд с использованием комплекса программ SHELXTL [8]. В процессе уточнения в кристаллической структуре соединения выявлены две молекулы воды, смоделировать которые не удалось по причине их разупорядоченности. Для получения адекватной модели применена процедура SQUEEZE [9], корректирующая интенсивности отражений, отвечающие за молекулы кристаллизационной воды. Все атомы водорода в молекуле посажены в геометрически идеализированных позициях и уточнены по модели “наездника” на сопутствующих атомах с $U(\text{H}) = 1.5U(\text{X})$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{OH}$) и $U(\text{H}) = 1.2U(\text{X})$ ($\text{X} = \text{CH}_2$). В уточнении использованы 2517 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (106 уточняемых параметров). Применена весовая схема $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0996P)^2 + 3.0165P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле уточнения 0.001. Окончательные значения факторов расходимости $R1 = 0.0697$, $R_W = 0.1801$, GOF 1.094 по отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Остаточная электронная плотность после последнего цикла уточнения составляет 0.801 и -1.590 е/Å³. Значение параметра Флака, равное 0.39(13), не позволяет четко определить абсолютную конфигурацию хиральных атомов и дает основание предполагать образование рацемического двойника [10]. Полный набор структурных дан-

ных *I* задепонирован в Кэмбриджскую структурную базу данных под номером CCDC 755641 и может быть бесплатно получен по адресу:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Молекулярная структура соединения *I* приведена ниже. Кристаллографически независимая часть содержит половину молекулы *I*; вторая половина генерируется осью симметрии второго порядка, проходящей через атом палладия в плоскости координационного узла. В соединении *I* палладий координирует две молекулы лиганда с образованием пятичленных металлоциклов с конформацией “полукресла” и формирует плоско-квадратное координационное окружение из донорных атомов кислорода фосфоновой группы и азота аминогруппы. Среднее отклонение от плоскости металлоцикла Pd(1)N(1)O(1)N(1A)O(1A) составляет 0.0467 Å. Отклонения в разных направлениях от упомянутой плоскости атомов P(1) и C(1) равны 0.3289 и 0.1457 Å соответственно. Длины связей Pd–O и Pd–N (табл. 2) соответствуют литературным данным для подобного типа соединений [11]. Величина валентного угла O(1)–Pd(1)–N(1) незначительно отклоняется от 90° в меньшую сторону (табл. 2), что объясняется особенностью геометрии пятичленного цикла. Фосфоновые группы имеют тетраэдрическую структуру, длины связей P–O находятся в диапазоне 1.478(8)–1.557(9) Å. Вместе с этим детальный анализ длин связей P–O фосфоновых групп дает основания говорить об их различном электронном строении. Так, фосфоновая груп-



Т а б л и ц а 2

Основные длины связей и величины валентных углов в $[\text{Pd}(\text{АПДФ})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Длина связи	d , Å	Угол	Величина угла, град
Pd(1)–N(1)	2.011(8)	N(1)# 1–Pd(1)–N(1)	91.4(4)
Pd(1)–O(1)	2.040(6)	N(1)# 1–Pd(1)–O(1)# 1	87.4(3)
P(1)–O(1)	1.512(7)	N(1)–Pd(1)–O(1)# 1	176.5(4)
P(1)–O(3)	1.512(8)	N(1)# 1–Pd(1)–O(1)	176.5(4)
P(1)–O(2)	1.557(9)	N(1)–Pd(1)–O(1)	87.5(3)
P(1)–C(1)	1.838(9)	O(1)# 1–Pd(1)–O(1)	93.9(3)
P(2)–O(4)	1.478(8)		
P(2)–O(5)	1.540(10)		
P(2)–O(6)	1.546(9)		
C(1)–N(1)	1.507(12)		

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии, использованные для генерирования симметрически зависящих атомов: #1 $-x+1, -y, z$.

па $[\text{P}(1)\text{O}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)]$, атом кислорода которой координирован к палладию, содержит две одинаковые по длине связи $\text{P}(1)\text{--O}(1)$, $\text{P}(1)\text{--O}(3)$ (табл. 2) и одну несколько удлиненную $\text{P}(1)\text{--O}(2)$, отвечающую одинарной протонированной связи $\text{P}\text{--O}\text{--H}$ [5]. Эквивалентность связей $\text{P}(1)\text{--O}(1)$ и $\text{P}(1)\text{--O}(3)$ можно трактовать как равномерную делокализацию π -связи между ними и, как следствие, реализацию “полуторных” связей $\text{P}\text{--O}$. В свою очередь, некоординированная фосфоновая группа $[\text{P}(2)\text{O}(4)\text{O}(5)\text{O}(6)]$ имеет характерную для фосфоновых кислот структуру и включает в себя две протонированные ($\text{P}(2)\text{--O}(5)$ и $\text{P}(2)\text{--O}(6)$), а также одну двойную ($\text{P}(2)\text{--O}(4)$) связи (табл. 2). Исследование особенностей межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре I затруднено в

связи с отсутствием объективно выявленных атомов водорода, а также высокой степенью разупорядоченности сольватных молекул воды.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурним аналізом комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ з 1-амінопенталіден-1,1-дифосфоновою (АПДФ) кислотою при молярному співвідношенні метал : ліганд = 1:2. Встановлено, що в кристалічному стані утворюється комплекс $[\text{Pd}(\text{АПДФ})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в якому кожна молекула АПДФ координована бідентатно атомом азоту аміногрупи та атомом кисню фосфонової групи.

SUMMARY. The complex of palladium with 1-aminopentane-1,1-diyl diphosphonic acid in molar ratio 1:2 has been synthesised and investigated by IR-spectroscopy and X-ray single-crystal diffraction analysis. It has been shown that 1-aminopentane-1,1-diyl diphosphonic acid form five-membered chelate-ring complex of palladium in which one oxygen atom of phosphonic group and nitrogen atom of amino group are coordinated to the metal ion.

1. Clark N.V., Holbrook I.B., McClure J. et al. // Br. J. Cancer. -1991. -**63**. -P. 420—423.
2. Золотухина М.М., Крутиков В.И., Лаврентьев А.Н. // Успехи химии. -1993. -**62**, № 7. -С. 691—703.
3. Slavin L.L., Bose R.N. // J. Inorg. Biochem. -1990. -**40**, № 4. -P. 339—347.
4. Пат. WO 8806149. -Publ. 25.08.1988.
5. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. // Acta Cryst. -2008. -**64**. -P. 2436.
6. Жаркова Г.И., Изуменов И.К., Тюкалевская Н.М. // Координац. химия. -1988. -**14**, № 1. -С. 67—74.
7. Sheldrick G.M. SADABS. University of Gottingen, Germany, 2003.
8. Sheldrick G.M. SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
9. Spek A.L. PLATON. University of Utrecht, The Netherlands, 2002.
10. Flack H.D. // Acta Cryst. -1983. -**A39**. -P. 876—881.
11. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А., Фундаментский В.С. и др. // Координац. химия. -1991. -**17**, № 7. -С. 954—963.

УДК 546.16:33.831

Р.М. Пшеничний, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

ПОВЕДІНКА ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ НАТРІЮ ТА ЦИРКОНІЮ

Методом ізотермічного насичення, рентгенофлуоресцентного аналізу, ІЧ-спектроскопії вивчено розчинність TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 у розплаві фторидів натрію та цирконію в температурному інтервалі 600—800 °С. Показано, що експериментально визначені значення розчинності досліджених оксидів вищі за розраховані. Між розчинністю Ln_2O_3 (де Ln — РЗЕ) та їхніми кристалографічними радіусами виконується прямо пропорційна залежність. Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних систем не виявив коливань, характерних для зв'язків М—О.

ВСТУП. Закономірності розчинення оксидів перехідних та рідкісноземельних металів покладено в основу виготовлення оптичних матеріалів, приготування електролітичних композицій для отримання деяких *d*- та *f*-елементів, а також їхніх сплавів [1, 2]. Не менш актуальною є інформація про розчинність оксидів *d*- та *f*-елементів для створення нових технологій переробки відпрацьованого ядерного палива [3], забезпечення надійних умов роботи реакторів, в яких рекомендовано в якості носія ядерного палива використовувати розплавлені фторидні суміші [4—6]. Не зважаючи на те, що оксидно-галогенідні композиції знайшли використання в багатьох галузях науки та техніки, закономірності взаємодії оксидів з галогенідними розплавами однозначно не встановлені, вкрай обмежена інформація про механізм розчинення та сполуки, що при цьому утворюються.

У даному повідомленні приведені результати досліджень розчинності оксидів TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 у розплавленій суміші фторидів натрію та цирконію, яку рекомендовано використовувати в якості носія ядерного палива наступного покоління [3—6].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Розчинність оксидів досліджували методом ізотермічного насичення. В якості розплава-розчинника застосовували ретельно зневоднену сольову суміш наступного складу (% мол.): NaF (50.5)— ZrF_4 (49.5) з температурою плавлення 512 °С. Згідно з діаграмою плавкості [7], завдяки утворенню двох евтектичних і двох перитектичних точок в системі NaF — ZrF_4 існує досить широкий інтервал низькотемпературних (до 550 °С) сумішей. Даний концентраційний інтервал характеризується утворенням комплексних сполук $2\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 2\text{ZrF}_4$, $7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$. Очевидно,

що утворення комплексних аніонів певним чином повинно впливати на здатність розплаву розчиняти оксиди металів.

Платиновий тигель з евтектичною сумішшю поміщали в піч шахтного типу. Після плавлення суміші додавали надлишок оксиду металу та витримували дану композицію одну годину при заданій температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою. Потім проводили відстоювання розплаву протягом 1.5 год, для забезпечення осадження твердої фази оксиду. Інтервал насичення та відстоювання був вибраний з попередньо проведених дослідів.

Вимірювання та підтримку заданої температури в печі здійснювали за допомогою терморегулятора ТРП08-ТП та Pt—PtRh термопари, яку розміщали поряд з тиглем. Термопара попередньо була градуйована за точками плавлення чистих солей: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , K_2SO_4 .

Оскільки розплави системи NaF — ZrF_4 досить чутливі до кисню та вологи повітря, експериментальні роботи проводили в атмосфері сухого аргону. При недостатці аргону на поверхні розплаву утворюється непрозора важкорозчинна плівка з оксифторидів та оксиду цирконію [8].

Аналіз відібраної верхньої частини розплаву на вміст оксиду відповідного металу проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного енергодисперсійного аналізатора — Twin-X (Oxford Instruments) з Pd-випромінюванням, максимальною напругою 30 кВ і силою струму 750 мкА.

Для визначення розчинності оксидів у фторидній суміші будували калібраційні залежності інтенсивності вторинного рентгенівського випромінювання від концентрації досліджуваного елемента. Вміст елементів у зразках визначали із солянокислих розчинів, що містили (% мас.) від 0.3 до 2

для Ti, Cr, Ni, Y та від 0.8 до 4 для La, Sm, Ho.

Режими зйомки рентгенофлуоресцентного аналізу підбирали експериментально для стандартних зразків і всі наступні вимірювання проводили у відповідності до вибраних умов для кожного металу окремо.

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у розплаві (% мол.) NaF(50.5)—ZrF₄(49.5)

Оксид	600 °C		700 °C		800 °C	
	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	1.08	0.35	1.70	0.55	1.91	0.62
Sm ₂ O ₃	1.00	0.30	1.46	0.44	1.79	0.54
Ho ₂ O ₃	0.82	0.23	1.26	0.35	1.91	0.53
Y ₂ O ₃	0.90	0.42	1.14	0.53	1.61	0.75
TiO ₂	0.32	0.42	0.37	0.48	0.47	0.61
Cr ₂ O ₃	0.12	0.08	0.15	0.10	0.75	0.51
NiO	0.13	0.18	0.88	1.22	0.92	1.28

Результати розчинності оксидів металів в розплаві фторидів натрію, цирконію при температурах 600, 700 та 800 °C показали (табл. 1), що розчинність досліджуваних оксидів збільшується в наступній послідовності: Ho₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ для рідкісноземельних і Cr₂O₃, TiO₂, Y₂O₃, NiO для перехідних металів. Розчинність La₂O₃ у даній евтектичній суміші рентген-флуоресцентним методом задовільно співпадає з результатами, отриманими термічним фазовим аналізом [9].

Виявлено, що залежність розчинності оксидів від температури, за винятком Cr₂O₃ та NiO, в першому наближенні можна задовільно апроксимувати наступними рівняннями першого порядку:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{TiO}_2} &= -(0.16 \pm 0.14) + (9.50 \pm 2.02) \cdot 10^{-4} t; \\
 N_{\text{Y}_2\text{O}_3} &= -(0.59 \pm 0.22) + (1.65 \pm 0.32) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{La}_2\text{O}_3} &= -(0.44 \pm 0.26) + (1.35 \pm 0.37) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{La}_2\text{O}_3} &= -(0.44 \pm 0.26) + (1.35 \pm 0.37) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{Sm}_2\text{O}_3} &= -(0.41 \pm 0.08) + (1.20 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} t; \\
 N_{\text{Ho}_2\text{O}_3} &= -(0.68 \pm 0.12) + (1.50 \pm 0.17) \cdot 10^{-3} t,
 \end{aligned}$$

де N — мольна частка розчиненого оксиду; t — температура в °C.

Залежність розчинності кристалічних речовин від температури описується рівнянням Шредера [10]:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

де N — мольна частка компоненту в насиченому розчині; $H_{\text{пл}}$ — мольна теплота плавлення розчиненої речовини [11]; $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення компоненту; T — температура, при якій визначається розчинність.

Рівняння (1) було використане для розрахунку теоретичної розчинності при різних температурах, з нього випливає, що

$$\lg N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T_{\text{пл}}} = -\frac{a}{T} + b, \quad (2)$$

де $a = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575}$ та $b = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4.575T_{\text{пл}}}$ при $T_{\text{пл}} = \text{const.}$

На рис. 1 наведено порівняння температурної залежності розчинності оксидів титану та лантану, визначеної експериментально та за рівнянням (1).

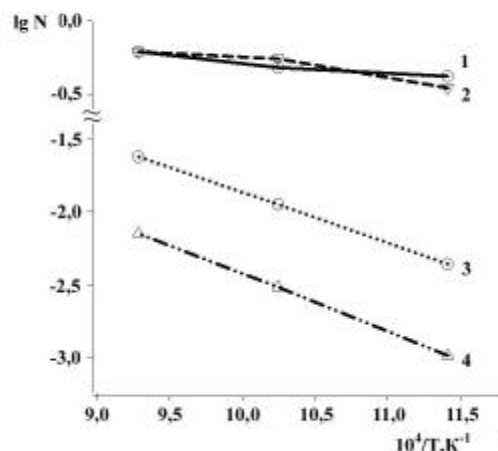


Рис. 1. Залежність логарифму розчинності La₂O₃ (2, 4) та TiO₂ (1, 3) від 1/T. 1, 2 — експериментальна, 3, 4 — теоретична.

Із приведених даних видно, що експериментально визначені значення розчинності значно вищі (на 1.5—2 порядки величини) за розраховані, що може бути свідченням хімічної природи розчинності даних оксидів у розплаві NaF—ZrF₄. Така ж розбіжність між значеннями розчинності, отриманими експериментально та розрахованими, для решти досліджених оксидів.

Для ідентифікації сполук, які утворилися в результаті розчинення, був проведений рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків, а також твердої фази, що залишилась нерозчиненою. Рент-

гендифракційні спектри показали лише лінії вихідних речовин.

Аналіз отриманих результатів показав, що між розчинністю оксидів металів та їхніми кристалографічними радіусами виконується прямо-лінійна залежність для Ln_2O_3 (де Ln – РЗЕ). Виявлено, що чим більший кристалографічний радіус (r), тим більше оксиду переходить у рідку фазу. Це явище можна пояснити ослабленням сили зв'язку в кристалі між йонами Me^{3+} та O^{2-} , про що свідчить зменшення електронегативності в ряду рідкісноземельних металів (1.23 для Ho, 1.17 для Sm, 1.1 для La за Поліном [12]) (рис. 2). Для оксидів перехідних металів таких кореляційних залежностей не спостерігається.

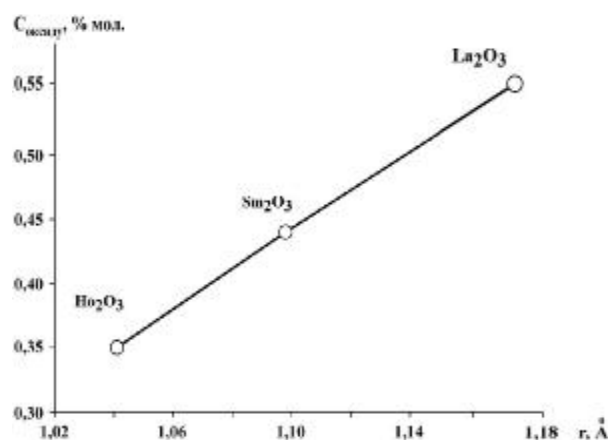


Рис. 2. Залежність розчинності Ln_2O_3 (де Ln – Ho, Sm, La) від їх кристалографічного радіусу [13].

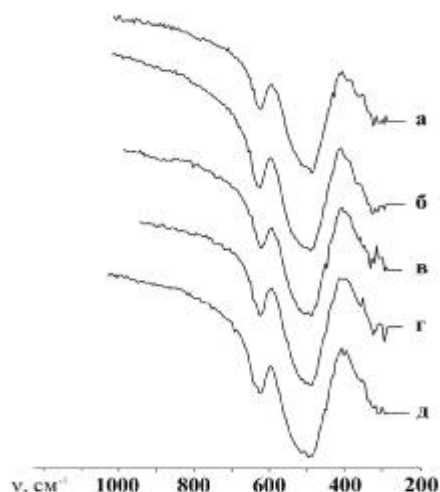


Рис. 3. ІЧ-спектри досліджуваних сумішей: а – $\text{NaF}(50.5) - \text{ZrF}_4(49.5)$; б – $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{La}_2\text{O}_3$; в – $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{NiO}$; г – $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$; д – $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{TiO}_2$.

Дослідження швидко охолоджених зразків розплавлених фаз, насичених оксидами, методом ІЧ-спектроскопії дозволили отримати додаткову інформацію про взаємодію між компонентами реакційної суміші.

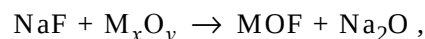
Т а б л и ц я 2

ІЧ-спектри оксидів металів [15]

Оксид	Смуги поглинання, cm^{-1}						
La_2O_3	250	350	392	450	—	—	—
NiO	430	460	560	—	—	—	—
Cr_2O_3	253	280	300	415	445	585	655
TiO_2	340	400	585	—	—	—	—
Na_2O	332.8	390.7	1080.0	—	—	—	—

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M-80 в області $2000-200 \text{ cm}^{-1}$ на таблетованих зразках з бромідом калію. Аналіз отриманих результатів показав, що на ІЧ-спектрах реєструються лише смуги поглинання, характерні для валентних коливань місткових $420-520$ та немісткових зв'язків $570-620 \text{ cm}^{-1}$ [14] Zr-F (рис. 3). Коливань, характерних для зв'язків M-O , не виявлено (табл. 2). Це може свідчити про те, що розчинність досліджених оксидів має хімічну природу.

Енергія зв'язку Na-F (477.0 кДж/моль) менша за енергію зв'язку Zr-F (646.8 кДж/моль) [16], отже, можна зробити припущення, що функцію фторуючого агента в евтектичній суміші $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$ виконує фторид натрію. Загальну схему взаємодії можна представити наступним чином:



де $\text{M} = \text{Ti, Cr, Ni, Y, La, Sm, Ho}$.

Можливість протікання реакцій за таким механізмом підтверджується в роботі [17].

Результати, отримані рентгенфлуоресцентним, рентгенофазовим аналізом та методом ІЧ-спектроскопії, а також порівняння експериментальних значень розчинності з теоретично розрахованими дають підстави вважати, що розчинення оксидів TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 є результатом хімічної взаємодії.

РЕЗЮМЕ. Методом изотермического насыщения, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии изучена растворимость TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Y_2O_3 , La_2O_3 ,

Sm₂O₃, Ho₂O₃ в расплаве фторидов натрия и циркония в температурном интервале 600—800 °С. Показано, что для исследуемых оксидов экспериментально полученные значения растворимости превышают рассчитанные. Между растворимостью Ln₂O₃ (где Ln — РЗЭ) и их кристаллографическими радиусами соблюдается прямо пропорциональная зависимость. Анализ ИК-спектров исследуемых систем не показал колебаний, характерных для связей М—О.

SUMMARY. The solubility of TiO₂, Cr₂O₃, NiO, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Ho₂O₃ in sodium fluoride – zirconium fluoride melt has been studied by the methods of isothermal saturation, X-ray fluorescent analysis, IR spectrometry in a temperature range of 600—800 °C. It has been shown that the solubility of rare-earth oxides varies in direct proportion to their crystal-chemical radii. It has been found that the dissolution process is described by chemical interaction between the components of systems under investigation.

1. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа В.Ф. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. -2008. -№ 1. -С. 195—201.
2. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -76, № 12. -С. 1193—1211.
3. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems” Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Res. Adv. Committee and the Generation IV Int. Forum. -December 2002.
4. Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al. // In Envi-

romental Res. Forum-Trantec. Publ. Switzerland. -1996. -Vol. 1-2. -P. 143—160.

5. Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Mjasnikov A.N., Zakirov R.H. // Proc. of ICAAPP'03. May 4-7, 2003. -Cordova, Spain. -2003.
6. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -48. -P. 505—556.
7. Barton C.J., Grimes W.R., Insley H. et al. // J. Phys. Chem. -1958. -62. -P. 665—676.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. -Л.: Наука, 1971.
9. Пишечный Р.М., Бугаенко В.В., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 28—33.
10. Кипнис А.Я. Развитие химической термодинамики в России. -М.;Л.: Наука, 1964.
11. Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин и др. -М.: Атомиздат, 1965.
12. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
13. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -32. -P. 751—767.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бабанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
16. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. -М.: Химия, 1987.
17. Ambrova M., Jurisova J., Danielik V., Gabcova J. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2008. -91, №2. -P. 569—573.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.12.2009

УДК 541.49+544.72

А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИД НИКЕЛЯ—ОКСИД ИНДИЯ МЕТОДОМ CVD

Методом химического осаждения из газовой фазы β-дикетонатов индия и никеля получены покрытия их оксидов на кремниевых подложках. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что в результате осаждения образуются хорошо структурированные нанообъекты.

ВВЕДЕНИЕ. Нанокompозитные формы вещества привлекают повышенное внимание экспериментаторов и теоретиков и являются предметом крупномасштабных физико-химических исследо-

ваний. Методы получения наноструктур разнообразны. Один из них — осаждение из газовой фазы. Этот процесс состоит из нескольких этапов: перевод прекурсора в газовую фазу (получение ве-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт, 2010

щества в виде атомов, ионов или молекул); перенос этих частиц через промежуточную среду; конденсация или химическая реакция образования новых частиц (пиролиз) и осаждение их на подложке [1—5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В процессах осаждения в качестве исходных используются разнообразные химические реагенты, имеющие высокое давление паров в газовой фазе. Нами были использованы летучие координационные соединения металлов, а именно β -дикетонаты.

Координационные соединения металлов переводили в газовую фазу и направляли полученный поток на нагретую подложку. При термической деструкции координационного соединения на подложке образовывалась пленка из продуктов их разложения. В зависимости от свойств исходных веществ, температуры подложки, скорости газа-носителя, концентрации прекурсора можно получить пленки или порошок того или иного состава, с хорошей или плохой адгезией, кристаллического или аморфного вида.

Тонкие пленки оксидов никеля и индия мы рассматриваем как перспективные в производстве элементов, чувствительных к легким углеводородам. Для получения таких пленок In_2O_3 -NiO нами были использованы пентандионат-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионат-2,4 индия и бис-2,4-иминопентанат никеля. Комплексы индия синтезировали путем взаимодействия хлорида индия с ацетилацетоном или с трифторацетилацетоном (их натриевой солью) в водном и водно-спиртовом растворах при контролируемом значении pH 4–7. Осадок комплекса отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из бензола. Синтез бис-2,4-иминопентаната никеля проводили аналогично, к раствору ацетата никеля доливали иминоацетилацетон, полученный при взаимодействии аммиака с ацетилацетоном. Образовавшийся осадок комплекса отфильтровывали и очищали сублимацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Термический анализ пентандионата-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионата-2,4 индия и бис-2,4-иминопентаната никеля выполняли на дериватографе Q-1500 (в атмосфере воздуха) в интервале температур 20–500 °C при скорости нагрева 5 град/мин. Установлено, что пентандионат-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионат-2,4 индия сублимируются при 140 и 110 °C соответственно. Интервал стабильного существования в газовой фазе — около 200 °C. Ими-

нопентанат-2,4 никеля сублимируется при 90 °C и имеет температурный интервал стабильности в газовой фазе приблизительно 170 °C. При температуре выше 300 °C начинается разложение комплекса, которое заканчивается при 345 °C. Дериватограммы приведены на рис. 1.

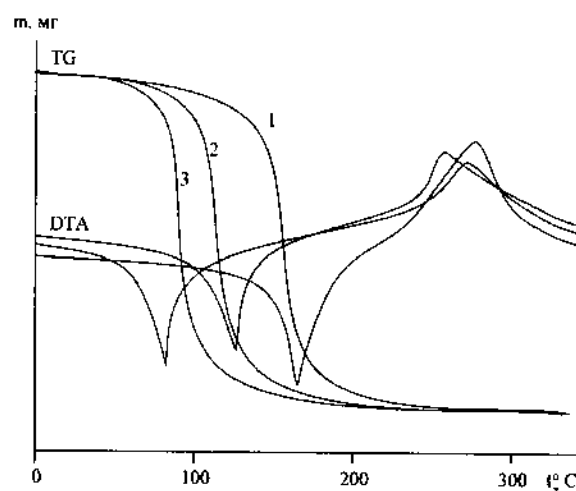


Рис. 1. Дериватограммы комплексов: $\text{In}(\text{AA})_3$ (1); $\text{In}(\text{TFA})_3$ (2); $\text{Ni}(\text{NAA})_2$ (3).

Высокая летучесть и термическая стойкость β -дикетонатов индия и β -иминокетонатов никеля дает возможность исследовать эти соединения спектроскопическими методами в газовой фазе (ИКС и ЭСП) для установления структуры этих веществ в условиях, не осложненных побочными явлениями — присутствием растворителя или собственной кристаллической решетки. Такие исследования были проведены ранее [5] и позволили заключить, что иминокетонатный лиганд создает более сильное поле, чем ацетилацетон, переводя ион никеля (II) из высокоспинового состояния в низкоспиновое. При этом образуется соединение мономерного состава, которое обладает высокой летучестью.

Одной из важнейших физико-химических характеристик для комплексов в газовой фазе является значение давления насыщенного пара при заданной температуре. На рис. 2 приведены температурные зависимости давления насыщенного пара β -дикетонатов индия и никеля, определенные газохроматографическим методом.

Нами проведен синтез пленок NiO и In_2O_3 из β -дикетонатов металлов в условиях классического химического осаждения из газовой фазы с термическим разложением реагентов на подложке.

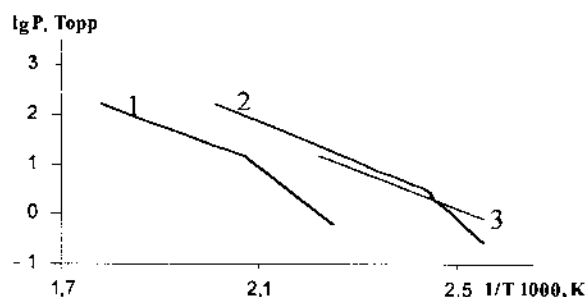
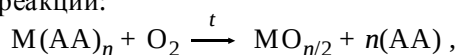


Рис. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара β -дикетонатов индия и β -иминокетоната никеля: $\text{In}(\text{AA})_3$ (1); $\text{In}(\text{TFA})_3$ (2); $\text{Ni}(\text{NAA})_2$ (3).

Комплекс, находящийся в газообразном состоянии, перемещали с помощью газа-носителя через кварцевое сопло непосредственно в зону осаждения, к подложке.

Пленки осаждали на подложки из кремния. Температура подложки составляла 450–500 °С. Осаждение оксидных пленок проводили по химической реакции:



где $\text{M} = \text{Ni}, \text{In}$.

Из Оже-спектров (Оже-спектрометр JAMP-10S, погрешность метода меньше 0.1 % ат.) полученных пленок и эталонных образцов определено, что состав оксидных пленок индия близок к стехиометрическому (рис. 3).

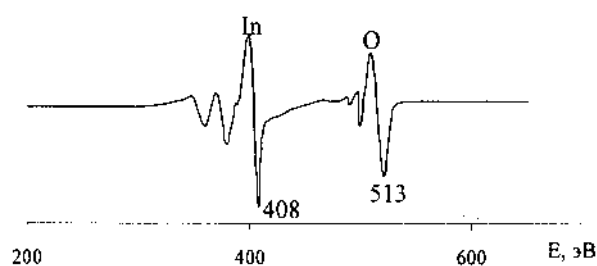


Рис. 3. Оже-спектр пленки оксида индия.

Полученные образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, позволившей непосредственно оценить элементный состав и структуру оксидного слоя.

В работе использовали комбинированный прибор SEM PHILIPS XL 30 CP, находящийся в Институте неорганической химии Чешской академии наук. В этом приборе сканирующий электронный микроскоп связан с детекторами SE, BSE,

Робинсон и EDX. Микроскоп может работать в режиме слабого вакуума. Прибор предоставляет информацию о размере частиц, их внешнем виде и химическом составе (EDX).

На рис. 4, а показан EDX-анализ элементного состава пленки оксида индия в области образца, показанной на рис. 4, б. Анализ статистики по массовому и атомному распределению на основе интегрирования вкладов от K- и L-переходов соответствующих элементов позволяет заключить, что на фоне подложки (кремний) зафиксированы кислородсодержащие частицы индия. Это однозначно подтверждают результаты картирования, проведенные на той же установке для того же участка. Согласно соотношению атомных процентов кислорода и индия, стехиометрия этих элементов в сфероидальных частицах соответствует результа-

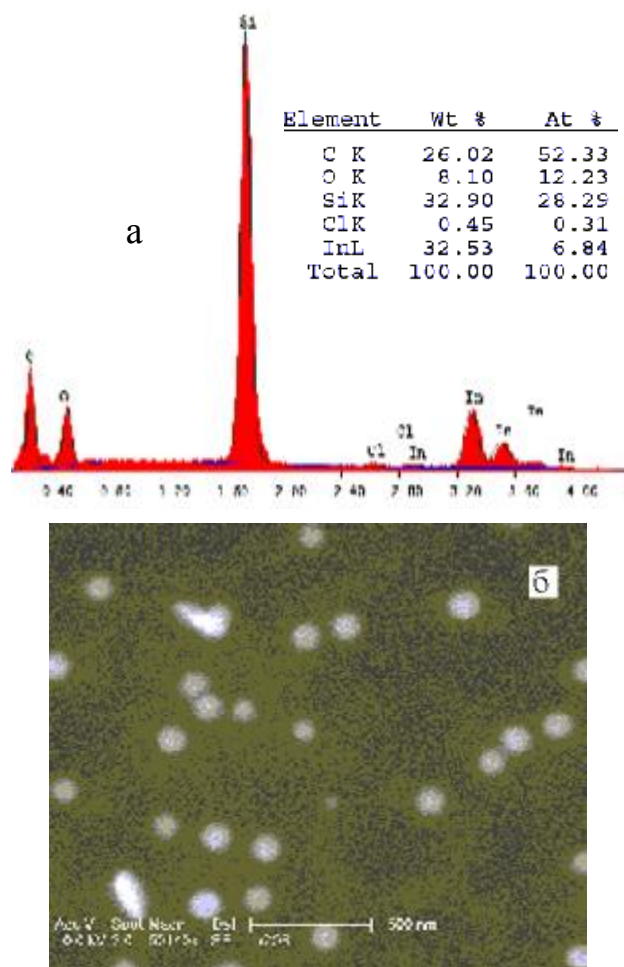


Рис. 4. EDX-распределение (а) и SEM-изображение (б) участка покрытия оксидом индия на подложке из кремния.

там анализа на рис. 3. Структуру этих образований можно установить с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Использование электронного микроскопа высокого разрешения HRTEM JEOL JEM 3010 позволило определить структуру и размер обнаруженных SEM сфероидных частиц. На рис. 5 показаны изображения, позволяющие оценить размер (а) и структуру (б) указанных частиц. Частицы разме-

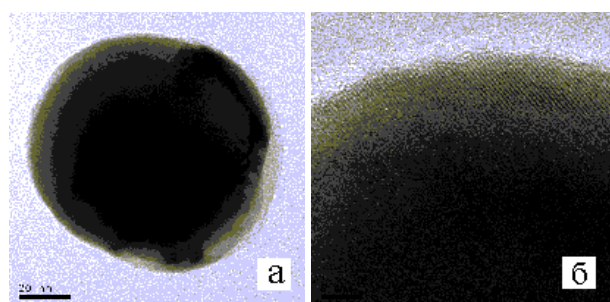


Рис. 5. Электронно-микроскопическое исследование сфероидных частиц In_2O_3 .

ром порядка 90 нм сплошной кристаллической структуры распределены по поверхности подложки случайным образом.

Пиролиз из газовой фазы состава, состоящего из β -дикетонатов индия и никеля, привел к образованию сплошной пленки цвета побежалости.

Исследование полученного покрытия с помощью установки SEM PHILIPS XL 30 CP позволило получить совершенно другую картину распределения элементов в поле изучаемого участка образца. На рис. 6, а показан EDX анализ элементного состава в области образца, представленной на рис. 6, б, и статистика по массовому и атомному распределению на основе интегрирования вкладов от K и L переходов соответствующих элементов. В отличие от предыдущего случая пики Si, по сравнению с пиками остальных элементов, малы и, соответственно, темная область подложки (б) занимает малую область. Рассмотрение указанной области показывает, что в результате осаждения образуется система хаотически сросшихся нанокристаллов окиси никеля с размером порядка 500 нм и отдельных наночастиц оксида индия сфероидной формы порядка 90 нм.

Таким образом, совместное осаждение оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а образование массива NiO и сфероидных частиц In_2O_3

происходит независимо друг от друга.

Наноккомпозит In_2O_3 состоит из одинаковых сфероидных частиц, хаотически расположенных на подложке. Массив же NiO может рассматриваться как хаотически сращиваемые кубические нанокристаллы.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что при осаждении из газовой фазы летучих координационных соединений область размером порядка нескольких микрометров от поверхности подложки является открытой диссипативной системой, где в переносе вещества и энергии участвуют летучие продукты распада координационных соединений (прекурсоров). Указанная область является нанореактором, причем негга-энтропийные со-

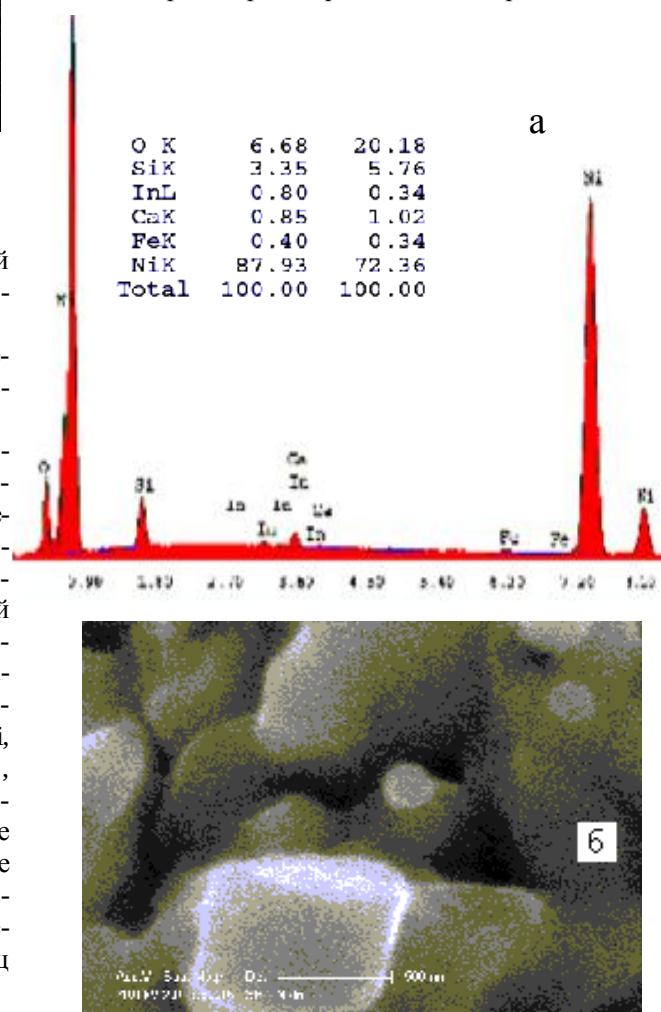


Рис. 6. EDX-распределение (а) и SEM-изображение (б) образца покрытия, полученного совместным осаждением β -дикетонатов индия и никеля.

ставляющие независимы друг от друга для компонентов прекурсора (в данном случае $-\Delta s$ для In_2O_3 и $-\Delta s$ для NiO). Вся совокупность протекающих процессов для каждого из оксидов происходит в два этапа: самоорганизованное образование элементарных нанокристаллов, а затем их стохастическое позиционирование (размещение в хаотическом порядке на поверхности подложки сферических частиц In_2O_3 и сращивание при произвольных взаимных положениях нанокристаллитов NiO).

РЕЗЮМЕ. Методом хімічного осадження з газової фази β -дикетонатів нікелю та індію отримані покриття їх оксидів на кремнієвих підкладках. Аналіз з допомогою скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в результаті осадження утворюються добре структуровані нанооб'єкти.

SUMMARY. The method of chemical vapor deposition β -diketonates of indium and nickel coating obtained

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии
Чешской академии наук, Прага

their oxides on silicon substrates. Analysis by scanning electron microscopy and electron microscopy, high resolution shows that as a result of the formation of well-structured nanoobjects.

1. Грибов Б.Г., Родионова Н.А. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Наука, 1981.
2. Чонра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. с сокращ. -М.: Мир, 1986.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. -Л.: Химия, 1971.
4. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Сб. статей под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Мир, 1986.
5. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Кинь Т.В., Посильский О.А. // Укр. хим. журн. -1985, -51, № 7. -С. 683—685.
6. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. -New-York: Springer, 2003.

Поступила 13.11.2009

УДК 546.124

О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ПОТРІЙНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$

Методами диференційного термічного та рентгенівського фазового аналізів досліджено механізм взаємодії порошкоподібних талій (I) та станум (IV) селенідів у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$. Показано, що утворення потрійних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ незалежно від мольного співвідношення вихідних компонентів проходить через стадію утворення сполуки Tl_4SnSe_4 .

ВСТУП. Твердофазним реакціям, які лежать в основі процесів отримання, експлуатації та регенерації більшості сучасних матеріалів, у порівнянні з реакціями у газовій чи рідкій фазах, у науковій літературі приділяється мало уваги. Обумовлено це рядом об'єктивних причин, серед яких — труднощі якісної та, особливо, кількісної оцінки елементарного акту взаємодії. Особливостями такого роду хімічних реакцій є локалізація реакційної зони на поверхні розділу фаз, велика (невизначена) кількість “частинок-учасників”, а також багатостадійність процесу. Відсутність даних

щодо характеру таких процесів спонукала авторів до дослідження і встановлення деяких термодинамічних та кінетичних параметрів твердофазної взаємодії порошкоподібних талій (I) і станум (IV) селенідів, перспективних щодо отримання складних фаз з високими термоелектричними показниками, що і складало мету даної роботи.

У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ утворюються три сполуки: Tl_4SnSe_4 ($T_{\text{пл}}=718\text{ K}$), Tl_2SnSe_3 ($T_{\text{пл}}=735\text{ K}$), а також $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, яка існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 K по перитектичній реакції: $\text{L}+\text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ і роз-

© О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, 2010

кладається нижче 655 K за реакцією: $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ [1]. Тому за основу при поясненні механізму взаємодії у згаданій системі використано факт існування лише перших двох фаз.

Дослідження температурної залежності теплоємності потрійних сполук, що утворюються у системі $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, показало, що вони характеризуються від'ємним значенням енергії Гіббса в широкому інтервалі температур (173—673 K) [2]. Але практично недостатньою є інформація про можливість проходження твердофазної реакції як наслідок від'ємного значення енергії Гіббса. Необхідно також знати, як процес дійсно розвивається в часі, від яких факторів залежить його швидкість. Для дослідження черговості та швидкості утворення сполук використано методи диференційного термічного (ДТА) та кількісного рентгівського фазового (КРФА) аналізів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Попередньо синтезовані речовини ретельно подрібнювались в агатовій ступці і просіювались крізь калібровані сита (100 мкм). Після наважування необхідних кількостей вихідних компонентів проводилось їх завантаження у кварцеві пробірки, вакуумування до 0.13 Па і відпаювання. Підготовані таким чином зразки досліджували методом ДТА за стандартною методикою [3, 4]. Термограми записували на двохкоординатному самописці ПДА-01. Нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101 з постійною швидкістю 8—10 K за хвилину (20 мВ/год). Точність реєстрації температури становила ± 5 K.

Отримані термограми містять серію екзо- та ендоефектів, інтерпретація яких здійснена з урахуванням нерівноважності досліджуваних зразків і лише наближено може бути пов'язана із рівноважною діаграмою стану $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [1]. Взаємодія компонентів, незалежно від їх співвідношення, починається при температурі 580 K і супроводжується утворенням усіх проміжних фаз (рис. 1). Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ не дає відповіді на запитання, чому саме при цій температурі починається взаємодія. Згідно з емпіричним правилом Таммана [5] процеси обміну місцями атомів (іонів) у твердому тілі проходять з помітною швидкістю тільки після досягнення температури, що становить 2/3 від температури плавлення продукту. З появою рідкої фази, тобто після першого ендоефекту, напрямок реакції уже визначається відносним вмістом вихідних селенідів. Термограми взаємодії (рис. 1, а, в) за кількістю та

розташуванням теплових ефектів є подібними як на кривій нагрівання, так і на кривій охолодження. Пологий ендоефект в інтервалі температур 625—700 K можна пояснити плавленням проміжних евтектик і поступовим розчиненням у них станум (IV) селеніду. Термограма (рис. 1, в) має відмінний від двох попередніх вигляд: більший відносний вміст талій (I) селеніду сприяє утворенню і плавленню найбільш легкоплавкої евтектики системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, що відповідає ендоефекту при 625 K. Екзоефект при 673 K, імовірно, відповідає утворенню талій (I) тетраселеностанату за реакцією $4\text{Tl}_2\text{SnSe}_3 + 4\text{Tl}^+ \rightarrow 3\text{Tl}_4\text{SnSe}_4 + \text{Sn}^{4+}$.

Для з'ясування кінетики процесу взаємодії талій (I) селеніду із станум (IV) селенідом проведено серію експериментів. Для цього підготовлено по 9 наважок ($m_n = 1$ г) суміші просіяних порошкоподібних селенідів у співвідношенні 1:1, що відповідає сполуці Tl_2SnSe_3 . Дослідження кінетики взаємодії бінарних селенідів проводили в ізотермічних умовах при температурі, значення якої вибирали на основі попередньо знятих термограм

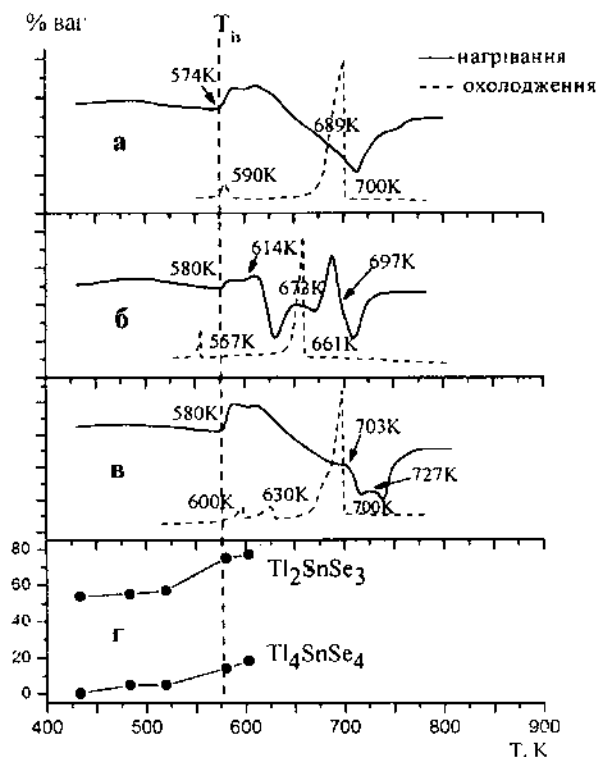


Рис. 1. Термограми взаємодії $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnSe}_2$ у різних мольних співвідношеннях $\text{Tl}_2\text{Se} : \text{SnSe}_2$: 1:1 (а); 2:1 (б); 1:2 (в); неізотермічна кінетика взаємодії в системі $\text{Tl}_2\text{Se} : \text{SnSe}_2$ — 1:1 (г).

Результати КРФА відпалених зразків $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnSe}_2$ (1:1)

Час відпалу, год	C, % мол.			
	Tl_2SnSe_3	Tl_4SnSe_4	Tl_2Se	SnSe_2
0	—	—	50.0	50.0
0.05	33.4	79.0	15.0	47.0
0.25	71.2	13.9	10.8	4.0
0.50	74.9	13.9	10.2	< 2
0.75	80.2	12.6	5.1	< 2
1.00	82.2	11.9	4.1	< 2
2.00	88.6	5.3	3.9	< 2
3.00	89.7	4.9	3.8	< 2
4.00	91.1	4.8	4.0	< 2
5.00	96.8	< 2	2.0	< 2

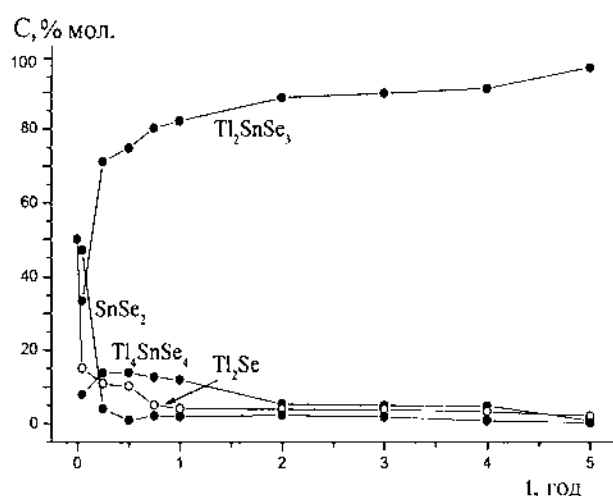


Рис. 2. Кінетика взаємодії у реакційній парі $\text{Tl}_2\text{Se}—\text{SnSe}_2$.

(580 К, температура першого екзоэффекту). Суміш реагентів вносили у нагріту до температури ізо-термічної витримки $T_{\text{із}}$ піч і витримували час t . КРФА [6] виявив присутність декількох фаз — як бінарних, так і тернарних (таблиця).

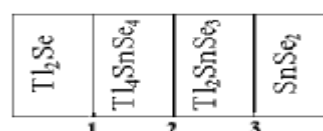
Проміжок часу, який використано в експерименті, не дав можливості зафіксувати різницю часу утворення сполук. Однак певні висновки про черговість їх утворення все ж можна зробити (рис. 2). Вона визначається особливостями будови рівноважної фазової діаграми стану, а також на основі термодинамічних властивостей проміжних сполук.

При великій різниці температур плавлення вихідних компонентів, відповідно до емпірич-

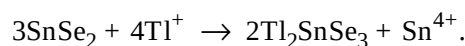
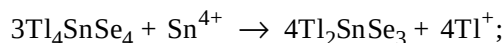
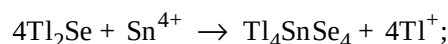
ної кореляції, сформульованої Ф.М. д'Орлем [7], першою утворюється сполука, багата легкоплавким компонентом.

Вплив кристалічної структури на черговість утворення сполук передбачити непросто. Можна лише очікувати, що за нерівноважних умов, характерних для експериментів з реакційної дифузії, першими утворюються сполуки з низькосиметричними та нещільно упакованими ґратками. Tl_4SnSe_4 ізоструктурна класу сполук $\text{Tl}_4\text{Si}(\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti})\text{S}_4(\text{Se}_4)$ (моноклінна сингонія, просторова група (ПГ) $P 2_1/c$), Tl_2SnSe_3 кристалізується у триклінній сингонії. Аналіз структур досліджених сполук показав, що структурним мотивом фази Tl_4SnSe_4 є ізольовані тетраедри $[\text{SnSe}_4]^{4-}$, а Tl_2SnSe_3 — тетраедри, з'єднані ребром в аніони $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$. З кристалохімічної точки зору більш вигідним є утворення структури ізольованих тетраедрів.

Якісна характеристика процесу полягає у поділі його на дві стадії: на першій відбувається дифузія атомів (йонів) до відповідних поверхонь розділу, друга — це власне хімічна взаємодія з утворенням нової речовини. Використана модель для визначення переважаючого дифундуючого йона та відповідних констант дифузії вимагає додаткових досліджень методами інертних міток та мічених атомів [9]. Але, дотримуючись принципу електронейтральності, процес утворення проміжних потрійних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}—\text{SnSe}_2$ можна зобразити наступною схемою:



де на поверхнях розділу проходять реакції:



ВИСНОВКИ. Виходячи із сказаного вище, а також на основі експериментально розрахованих значень ΔG , закономірним видається утворення в системі $\text{Tl}_2\text{Se}—\text{SnSe}_2$ у першу чергу сполуки Tl_4SnSe_4 з підвищеним вмістом легкоплавкого компонента Tl_2Se , структурним мотивом якої є ізольовані тетраедри.

На відміну від германійвмісної системи, дослідженої авторами у роботі [8], у випадку станум-

вмісної не вдалося зафіксувати лінійну ділянку кінетичної кривої (рис. 2), що, ймовірно, говорить про більше значення константи швидкості хімічної взаємодії. Вихід продукту $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ у залежності від часу витримки також свідчить на користь більшої реакційної здатності суміші, яка містить станум (IV) селенід, що є наслідком сумарного впливу кристалохімічних параметрів і факторів технологічного характеру (ступінь подрібнення і однорідність змішування реагентів).

За умов згаданого вище експерименту взаємодія стехіометричних кількостей порошкоподібних талій (I) та станум (IV) селенідів у системі $Tl_2Se-SnSe_2$ приводить до отримання відповідних потрійних сполук не повною мірою. У першу чергу утворюється низькосиметрична сполука Tl_4SnSe_4 із підвищеним вмістом легкоплавкого компоненту Tl_2Se . Застосування моделі опису кінетики твердофазної взаємодії, яка використовується у випадку плоскопаралельних шарів (плівок) взаємодіючих речовин [9], для суміші порошків $Tl_2Se + SnSe_2(GeSe_2)$ добре пояснює результати експерименту. Це, ймовірно, обумовлюється шаруватою структурою германій (IV) та станум (IV) селенідів і локалізацією реакційної зони на поверхні частинок реагентів.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного і рентгеновського фазового аналізу досліджено механізм взаємодії порошкообразних талій (I) і станум (IV) селенідів в системі $Tl_2Se-SnSe_2$. Пока-

зано, что образование тройных соединений в системе $Tl_2Se-SnSe_2$ независимо от мольного соотношения исходных компонентов проходит через стадию образования соединения Tl_4SnSe_4 .

SUMMARY. The mechanism of the reaction between thallium (I) selenide and tin (IV) selenide powders in the $Tl_2Se-SnSe_2$ system has been studied by differential thermal analysis and quantitative X-ray diffraction. The results indicate that all of the ternary compounds in the $Tl_2Se-SnSe_2$ system are formed through Tl_4SnSe_4 , independent of the starting mixture composition.

1. *Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И.* // Неорг. материалы. -1986. -**22**, № 12. -С. 1967—1971.
2. *Глух О.С., Барчий І.Є., Сабов М.Ю., Цигика В.В.* // Вісн. УжНУ. Сер. Хімія. -2007. -Вип. 17. -С. 24—26.
3. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
4. *Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Цуринов Г.Г.* Практическое руководство по термографии. -Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967.
5. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности / Пер. с нем. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 1963. -Ч. 1,2.
6. *Altomare A., Burla M.C., Giacovazzo C. et al.* // J. Appl. Cryst. -2001. -**34**. -Р. 392—397.
7. *d'Heurle F.M.* // Mater. Sci. Forum. -1994. -**155-156**. -Р. 1—14.
8. *Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчий І.Є. и др.* // Неорг. материалы. -2009. -**45**, № 10. -С. 1172—1176.
9. *Дибков В.І.* Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія. -Київ: Інститут проблем матеріалознавства, 2002.

Науково-дослідний інститут фізики і хімії
твердого тіла, Ужгород
Ужгородський національний університет

Надійшла 27.10.2009

УДК [544.31+544.65]:546.48'24

В.В. Дійчук, А.Г. Волощук, В.В. Нечипорук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖФАЗНОЇ ГРАНИЦІ CdTe — ЕЛЕКТРОЛІТ

Наведено результати поляризаційних досліджень CdTe-електродів у розчинах систем $HCl-NaCl$ і $NaOH-NaCl$ та співставлено із результатами термодинамічного аналізу системи $CdTe-H_2O$. Встановлено умови перебігу реакцій селективного і стехіометричного розчинення та пасивації напівпровідникового монокристалу.

ВСТУП. Дослідження фізико-хімічних властивостей CdTe є актуальною науковою проблемою

вже більш як п'ять десятиліть. Результати цих досліджень дозволили створити оптимальну техно-

© В.В. Дійчук, А.Г. Волощук, В.В. Нечипорук, 2010

логію синтезу досконалих монокристалів CdTe, обґрунтувати методику легування, розробити методи підготовки поверхні [1, 2]. Значно меншою мірою вивчені електрохімічні властивості кадмій телуриду. Між тим, електрохімічний аспект межі поділу CdTe—електроліт в останні роки викликає інтерес науковців у зв'язку з активним освоєнням нанорозмірних матеріалів і технологій [3, 4].

Відомо, що комплексні дослідження поведінки напівпровідникових монокристалів у водних та неводних електролітах вносять суттєвий вклад у теорію окисно-відновних процесів, які протікають у системі напівпровідник—електроліт і можуть бути використані як базовий матеріал для розробки та оптимізації низки технологічних процесів (хімічне та електрохімічне травлення, анодне окиснення та сульфидування, осадження металічних та діелектричних плівок). На жаль, очевидним є те, що вибір умов проведення технологічних операцій здійснюється емпірично, без чіткого наукового обґрунтування.

У даній роботі представлені результати комплексного дослідження, яке поєднує термодинамічний аналіз та вольт-амперометричне дослідження границі розділу напівпровідник—електроліт.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В якості робочих електродів були використані монокристали CdTe *p*-типу провідності, вирощені методом Бріджмена. Для одержання омичного контакту на тильну поверхню електрода хімічно наносили плівку золота [5], до якого припаювали мідний провідник. Місце контакту і неробочі поверхні електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Перед кожним дослідом електрода хімічно травили у поліруючому травнику [6] і ретельно промивали у декількох порціях дистильованої води. Стан поверхні контролювали за допомогою металомікроскопу МИМ-6.

Поляризаційні вимірювання проводили у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостату ПИ-50-1.1 та програматора ПР-8. Реєстрацію вольт-амперних кривих виконували за допомогою блоку автоматичного виміру, який реалізовано у вигляді окремого функціонального вузла, що комутується до персональної ЕОМ через послідовний СОМ-порт з відповідним програмним забезпеченням. Досліди проводили в атмосфері N₂ при перемішуванні електроліту за температури 20 °С. Швидкість сканування потенціалу 10 мВ/с. Для розрахунку термодинамічних характеристик окисно-відновних та протолітичних реакцій

за участю CdTe використовували комп'ютерну програму Mathcad.

Одним із варіантів термодинамічного аналізу і відповідних прогностичних висновків щодо процесів, які протікають на межі поділу електрод—електроліт, є розрахунок, побудова та аналіз залежностей рівноважного потенціалу від рН (E_p —рН), так званих діаграм Пурбе. Застосування цього методу в електрохімії напівпровідників дало змогу передбачити хімічний склад анодних окисних плівок на поверхні InSb і GaAs-електродів [7, 8], визначити оптимальні умови поліруючого та селективного травлення CdTe та твердих розчинів на його основі [9]. Діаграма Пурбе для системи CdTe—H₂O, доповнена уточненими термодинамічними характеристиками продуктів окисно-відновних реакцій, наведена на рис. 1.

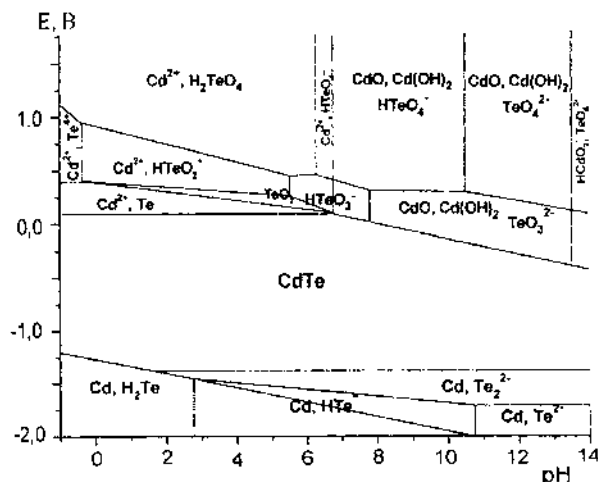
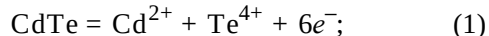
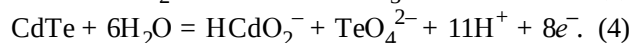


Рис. 1. Діаграма Пурбе для системи CdTe—H₂O.

Аналіз представленої діаграми показує, що окисно-відновні реакції, перебіг яких термодинамічно дозволений на межі поділу CdTe—водне середовище, за кінцевим результатом, можна об'єднати в декілька груп. До першої групи, наприклад, входять реакції, в яких CdTe-електрод розчиняється з переходом обох компонентів у розчин (стехіометричне розчинення). Ці реакції можливі у кислих:

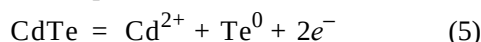


та в нейтральних електролітах:

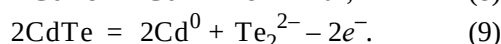
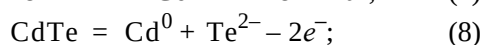
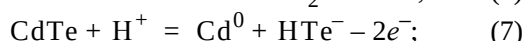
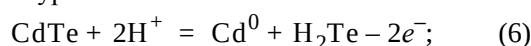


Реакції (1)—(3) реалізуються в анодній області потенціалів, а йонізація CdTe згідно з реакцією (4) імовірна і при від'ємних потенціалах. Ці реакції можуть бути покладені в основу хімічного та електрохімічного поліруючого травлення кристалів CdTe.

Другу групу складають реакції селективного розчинення напівпровідника за кадмієм:



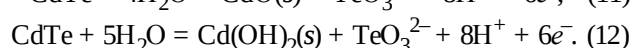
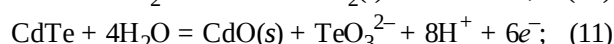
та за телуrom:



Умови перебігу реакції (5): кисле середовище і $E_p > 0$, результат — збагачення поверхні електрода телуrom. Практична реалізація цього процесу має місце при хімічному травленні кристалів CdTe у кислих розчинах і підтверджується результатами Оже-спектроскопії [10, 11].

Реакції (6)—(9) є класичним прикладом електрохімічної деструкції халькогенідів при катодній поляризації і можуть бути використані для модифікування поверхні напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

До третьої групи можна включити реакції, в результаті яких на поверхні CdTe-електродів формуються оксидні та гідроксидні фази:



Утворення пасивуючої плівки TeO_2 імовірно в кислому середовищі в досить вузькому інтервалі анодних потенціалів (0.1—0.38 В). Формування поверхневих фаз CdO та $\text{Cd}(\text{OH})_2$ можливе тільки у лужному середовищі як при анодних, так і при катодних потенціалах (рис. 1).

Експериментальним доказом прогностичних висновків, зроблених на основі аналізу діаграми Пурбе для системи CdTe— H_2O , може бути поєднання досліджень електрохімічної поведінки CdTe та результатів якісного та кількісного аналізу продуктів взаємодії напівпровідника із досліджуваними розчинами. Враховуючи сказане вище, у другій частині цієї роботи викладені результати поляризаційних досліджень CdTe-електрода у розчинах систем HCl—NaCl та NaOH—NaCl з

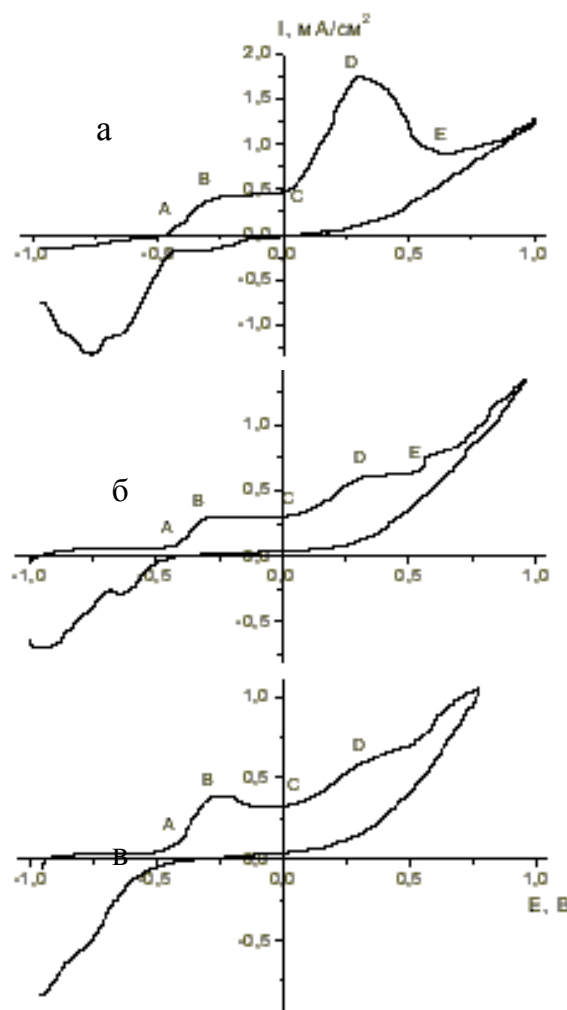


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми CdTe-електрода у розчинах: а – HCl—NaCl (pH 2); б – NaCl (pH 7); в – NaOH—NaCl (pH 10).

різними значеннями pH.

Аналіз отриманих експериментальних результатів (рис. 2) дозволяє виявити подібності та відмінності у характері вольт-амперних кривих CdTe-електрода в кислих, нейтральних і лужних розчинах. Характерною особливістю представлених вольтамперограм є наявність гістерезису, що свідчить про суттєві зміни хімічного складу поверхні електрода, зумовлені катодною та анодною поляризацією. При цьому явище гістерезису максимально проявляється в кислому середовищі і послаблюється при переході до нейтральних та лужних електролітів. При зміні потенціалу CdTe-електрода від –1.0 до 0.0 В (відносно х.с.е.) залежності $I=f(E)$ в кислих та нейтральному середови-

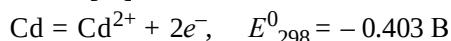
Кількісні характеристики вольтамперограм CdTe-електрода в катодній області потенціалів (прямий хід поляризації)

Електроліт	pH	Відрізок AB			Відрізок BC	
		ΔE , В	$\Delta I/\Delta E$, мА/В	$I_{\max}$, мА/см ²	ΔE , В	$I_{\text{ст}}$, мА/см ²
HCl—NaCl	2	(-0.230)—(-0.039)	0.201	2.500	(-0.039)—(0.030)	2.500
NaCl—H ₂ O	7	(-0.195)—(-0.067)	0.174	2.667	(-0.067)—(0.014)	2.667
NaOH—NaCl	10	(-0.219)—(-0.039)	0.163	4.142	(-0.039)—(0.013)	3.143

П р и м і т к и. ΔE — інтервал значень потенціалу (відносно НВЕ), при яких має місце лінійне зростання величини струму; $\Delta I/\Delta E$ — кутовий коефіцієнт цього відрізка; $I_{\max}$ — максимальне значення струму при потенціалі точки В; $I_{\text{ст}}$ — стаціонарне значення величини струму на відрізку BC.

щах мають характерний S-подібний вигляд (рис. 2, а, б). Для лужних електролітів за цих умов на вольт-амперних кривих появляється максимум струму, величина якого зростає з підвищенням pH (рис. 2, в). Визначені із вольтамперограм характеристики їх S-подібних ділянок наведені в таблиці.

Аналіз представлених даних (таблиця) показує, що з підвищенням pH зменшуються кутові коефіцієнти для відрізків AB і зростають значення стаціонарних струмів на відрізках BC. Той факт, що відрізки AB лежать в області від'ємних потенціалів дає підстави пов'язати зростання струму з електрохімічною йонізацією кадмію з поверхні CdTe-електрода. Більш позитивні значення потенціалів, ніж потенціал йонізації кадмію, згідно з рівнянням [12]:



зумовлені, по всій імовірності, впливом Те-компоненти напівпровідника. Зниження швидкості йонізації кадмію в нейтральних та лужних електролітах (зменшення значень $\Delta I/\Delta E$, таблиця) може бути викликане посиленням ролі пасивуючих процесів з підвищенням pH. Такими процесами, як слідує з діаграми Пурбе (рис. 1), можуть бути реакції окиснення фази елементарного телуру, який утворюється на поверхні електрода згідно з реакцією (5) та окиснення CdTe за реакцією (10).

Поява максимуму струму на вольтамперограмі у лужному середовищі (точка В, рис. 2, в) свідчить про зміни в характері йонізаційних процесів. За цих умов паралельно з реакцією (10) починає реалізуватися реакція стехіометричного розчинення CdTe (3).

Відрізок BC свідчить про перехід електрода в пасивний стан. Причиною цього в кислих та нейтральних електролітах є реакції, які формують на поверхні електрода нерозчинну фазу TeO_2 , а в лу-

жних — реакції, в результаті яких на поверхні CdTe утворюються або змішані окисно-гідроксидні фази кадмію і телуру, або тільки кадмію (реакції (11) і (12)). При цьому ймовірність перебігу реакцій (11), (12) зростає з підвищенням pH (рис. 1).

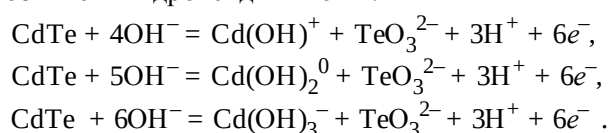
В області анодних потенціалів характер вольт-амперних кривих змінюється зі зміною pH середовища. В кислих електролітах в широкому інтервалі потенціалів (0.015—0.650) В на поляризаційних кривих фіксуються ділянки стрімкого зростання анодного струму та його спаду (рис. 2, а). При цьому значення потенціалу, при якому досягаються максимальні струми, не залежить від pH і становить 0.510 ± 0.015 В, а величина $I_{\max}$ зменшується при підвищенні pH. Співставлення отриманих результатів з діаграмою Пурбе (рис. 1) дає підстави стверджувати, що зростання струму (відрізок CD) зумовлене анодним розчиненням CdTe за реакціями (1), (2). Подальше підвищення потенціалу стимулює перебіг реакцій з утворенням важкорозчинних сполук телуру, наприклад H_2TeO_4 (рис. 1), що пасивує поверхню електрода і викликає спадання струму (відрізок DE, рис. 2, а). Природа та кислотно-основні властивості продуктів розчинення як кадмію, так і телуру суттєво залежать від pH середовища [13, 14], що і знижує швидкість анодного розчинення CdTe з підвищенням pH. У нейтральному середовищі (рис. 2, б) зростання анодного струму менш інтенсивне, а його спад практично відсутній. Досягнувши максимального значення, струм анодного розчинення за цих умов залишається сталим у діапазоні потенціалів 0.343 ± 0.541 В. Такий хід анодної поляризаційної кривої в області зазначених потенціалів може бути зумовлений утворенням на поверхні CdTe-електрода перехідного реакційного шару, який існує в динамічних, нерівноважних умовах і гальмує про-

цес йонізації. На можливість утворення такого шару на поверхні GaSb-електрода вказують автори роботи [15]. Утворення перехідного реакційного шару зумовлене паралельним перебігом у системі CdTe—електроліт реакцій йонізації і пасивації електрода, а також реакцій розчинення продуктів пасивації. Наступна „сходінка” на вольтамперній кривій, на нашу думку, тільки підтверджує багатогранність окисно-відновних процесів, які реалізуються на міжфазній границі напівпровідник—електроліт.

Подальше зміщення потенціалу і зумовлене ним стрімке зростання густини анодного струму свідчить про перехід CdTe-електрода в область транспасивації [16].

У лужних електролітах (рис. 2, в) криві $I-E$ помітно відрізняються від вольт-амперних кривих CdTe-електрода у кислих і нейтральних розчинах. На рис. 2, в звертають на себе увагу наявність піку анодного струму в області від’ємних потенціалів (-0.219 — -0.039 В) та слабкий прояв відрізків пасивації поверхні CdTe при додатних потенціалах. Слід відмітити, що висота зазначеного піку зростає із підвищенням концентрації NaOH у системі NaCl—NaOH.

Зростання анодного струму при негативних значеннях потенціалу електрода може бути пов’язане, як це впливає з діаграми Пурбе, з процесами розчинення CdTe згідно з реакціями (4) і (5). Залежність величини струму від pH вказує на зростання частки реакції (5) у загальному процесі розчинення CdTe, а також на активну участь у розчиненні гідроксидних йонів:



Отже, вольт-амперометричні дослідження є вагомим доказом у підтвердженні прогностичних висновків щодо перебігу окисно-відновних реакцій у системі CdTe—водне середовище, зроблених на основі термодинамічного аналізу. Узагальнення отриманих результатів дозволило виявити низку реакцій та визначити умови (E_p , pH) їх перебігу, які можуть бути відповідальними за селективне і стехіометричне розчинення CdTe та структурно-хімічне модифікування поверхні напівпровідника у водних розчинах електролітів.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты поляризационных исследований CdTe-электродов в растворах систем HCl—NaCl и NaOH—NaCl и сопоставлены с результатами термодинамического анализа системы CdTe—H₂O. Определены условия прохождения реакций селективного и стехиометрического растворения и пассивации полупроводникового монокристалла.

SUMMARY. Results of polarimetry investigations of CdTe-electrodes in HCl—NaCl and NaOH—NaCl solutions are compared to the thermodynamic analysis of CdTe—H₂O system. Conditions for the selective and stoichiometric dissolution and passivation of the semiconductor monocrystal have been determined.

1. Мизецкая И. Б., Олейник Г.С., Буденная А. Д. и др. Физико-химические основы синтеза монокристаллов твердых растворов соединений A(II)B(VI). -Киев: Наук. думка, 1986.
2. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. -1994. -Вып. 28. -С. 3—15.
3. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. -1998. -**67**, № 2. -С. 125—145.
4. Gaponik N.P., Talapin D.V., Rogach A.L., Eychmuller A. // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -Р. 2163—2166.
5. А.с. 820250 СССР, МКИЗ С 23 С 3/2. -Заявл. 10.12.79.
6. А.с. 1080680 СССР, МКИЗ Н 01 L 21/465. -Заявл. 21.01.82.
7. Егоркин В.В., Алехин А.П. // Журн. физ. химии. -1985. -**58**, № 8. -С. 2085—2086.
8. Пащинкин А.С., Сорокин И.Н. // Нерган. материалы. -1991. -**27**, № 11. -С. 152—163.
9. Kuniaki Murase, Hiroto Watanabe, Tetsuji Hirato, Yasuhiro Awakura // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 5. -Р. 1798—1803.
10. Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Захарук З.И., Юрийчук И.Н. // Нерган. материалы. -2008. -**44**, № 1. -С. 26—34.
11. Захарук З.И., Раренко І.М., Крилюк О.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 12. -С. 97—99.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1978.
14. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. -Алма-Ата: Наука КазССР, 1989.
15. Омельчук А.О., Ускова Н.М., Близнюк А.В., Мніх В.М. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 1. -С. 51—55.
16. Кононов П.П., Ретинский С.М. // Электрохимия. -1968. -**4**, № 2. -С. 226—228.

Н.Ю. Клименко, Н.П. Галаган

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ, ТИТАНО- ТА АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМІВ, МОДИФІКОВАНИХ БІЛКОМ

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено вплив природи поверхні високодисперсних оксидів (кремнезему А-300, титано- та алюмокремнеземів) на адсорбцію білку бичачого сироваткового альбуміну (БСА) при різних значеннях рН розчину (2.5, 4.8, 7.0). За даними аналізу ІЧ-спектрів встановлено, що при рН 4.8 (ізоелектрична точка (ІЕТ) БСА) у всіх випадках процес супроводжується утворенням сильного водневого зв'язку між вільними силанольними групами поверхні та карбоксильними і аміногрупами адсорбованого білку. Зниження величини граничної адсорбції для білку при рН 2.5 та 7.0 для кожного з оксидів та ступеня покриття їх поверхні БСА свідчить про залежність процесу від особливостей структури оксиду та рН. На підставі аналізу смуг поглинання амід І та амід ІІ в ІЧ-спектрах оксидів з адсорбованим альбуміном розглянуто зміни в просторовому розташуванні білку на поверхні твердої фази в залежності від рН.

ВСТУП. Наноккомпозити (НК) на основі високодисперсного кремнезему (ВДК) та біополімеру здатні удосконалити деякі біотехнологічні процеси [1]. На прикладі білків встановлено [2], що нативність біополімеру залежить від просторового розташування на носії, отже, надалі це визначає прояв його біоактивності. При адсорбційній взаємодії бичачого сироваткового альбуміну (БСА) із ВДК (А-300) має місце багатоцентрове зв'язування білку за участю як ізолюваних ОН-груп, так і віцинальних та гемінальних [3]. Для визначення просторового розташування білку на поверхні твердої фази застосовують декілька методів, в тому числі ІЧ-спектроскопію [4]. Саме завдяки ІЧ-спектроскопії молекул БСА на А-175 встановлено [5], що ізолювані гідроксили взаємодіють з імідними групами біополімеру, віцинальні — з карбонільними, а гемінальні виявлені як одиничні адсорбційні центри. Процес супроводжувався появою у вторинній структурі білку до 10 % витягнутих β -ділянок, хоч в цілому α -структура адсорбованих макромолекул зберігалась. При цьому згорнуті у глобули макромолекули орієнтовані нахилено до поверхні адсорбенту. Для А-300 та змішаних оксидів на його основі такі дослідження відсутні. Тому метою даного дослідження було визначення за допомогою ІЧ-спектроскопії змін у просторовому розташуванні БСА при його адсорбційній взаємодії з ВДК А-300, титано- та алюмокремнеземами при різних значеннях рН.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Як адсорбенти в роботі використовували ВДК (дослідний завод Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ, Калуш, Україна; $S_{\text{пит}}=285$

$\text{м}^2/\text{г}$), титанокремнезем (ТК20, вміст TiO_2 20 %, $S_{\text{пит}}=84 \text{ м}^2/\text{г}$) та алюмокремнезем (АК1, вміст Al_2O_3 1 %, $S_{\text{пит}}=203 \text{ м}^2/\text{г}$). ВДК попередньо прожарювали 2 год при 400°C , а ТК20 та АК1 — 1 год при 450°C . У дослідях використовували білок БСА (М.в.~67000, фірма Fluka, USA).

Адсорбцію БСА проводили з водних розчинів при рН 2.5, 4.8 та 7.0 при постійному перемішуванні 2 год ($t=20\text{--}23^\circ\text{C}$). Співвідношення адсорбат : адсорбент становило 1:10. Тверду фазу відокремлювали центрифугуванням (10 хв, швидкість 4000 об/хв) та висушували при 37°C , після чого механічно подрібнювали. Величину адсорбції (A) БСА розраховували по різниці концентрації білку в адсорбаті згідно з роботою [6], використовуючи мікробіуретовий метод [7]. Десорбцію білка з поверхні НК проводили у воду протягом 4 год при $20\text{--}23^\circ\text{C}$. Висушені зразки подрібнювали та використовували для ІЧ-спектроскопічних досліджень.

ІЧ-спектри НК знімали на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Ступінь покриття поверхні адсорбентів білком (θ) визначали зі співвідношення оптичних густин смуги 3750 см^{-1} до і після адсорбції згідно з даними роботи [8].

Одержані результати свідчать, що БСА здатний до адсорбції на ВДК, ТК20 та АК1 при всіх досліджених значеннях рН, а саме 2.5, 4.8 та 7.0. Але найбільше значення граничної адсорбції (A_∞) альбуміну на поверхні змішаних оксидів спостерігається при рН 4.8 (табл. 1), близькому до ізоелектричної точки (ІЕТ) білку. Згідно з [9] це зумовлено тим, що незаряджені глобули білку ма-

Т а б л и ц я 1

Значення адсорбції БСА на досліджених високодисперсних оксидах

Зразок	Величина граничної адсорбції альбуміну на поверхні зразка								
	рН 2.5			рН 4.8			рН 7.0		
	мг/г	мг/м ²	моль/г·10 ⁻⁷	мг/г	мг/м ²	моль/г·10 ⁻⁷	мг/г	мг/м ²	моль/г·10 ⁻⁷
ВДК	48	0.17	7.05	410	1.44	60.29	41	0.14	6.02
ТК20	64	0.76	9.41	340	4.05	50.0	78	0.93	11.47
АК1	24	0.12	3.52	175	0.86	25.73	24	0.12	3.52

ють мінімальний розмір і їх більша кількість розміщується на одиницю площі поверхні.

Найвища A_{∞} (в мг/м²) при всіх значеннях рН (2.5, 4.8 та 7.0) для ТК20 пояснюється наявністю максимальної кількості містків Si–O(H)–Ti, тобто В-центрів, які можуть сильно взаємодіяти з аміногрупами білку. Для АК1, на поверхні якого міститься менша кількість Si–O(H)–Al містків, спостерігається відповідно і найменша A_{∞} . Відомо [10], що зменшення $S_{\text{пит}}$ відповідає меншій агрегації первинних часток. Тому адсорбція малої кількості білку на поверхні АК1 порівняно з ТК20 може бути спричинена змінами у взаємодії частинка—частинка при утворенні агрегатів і агломератів, розміри яких більші для зразка АК1, ніж для ТК20.

При рН 2.5 та 7.0 A_{∞} зменшується. Це пояснюється впливом латерального відштовхування однойменно заряджених молекул білку в адсорбційному шарі [9]. Крім того, при рН 2.5 молекули БСА можуть взаємодіяти з поверхнею незруйнованих агрегатів, формуючи кілька зв'язків з частками від сусідніх агрегатів, що спричиняє максимальну флокуляцію, яка зменшує A_{∞} [11]. При рН 7.0 (рН > IET) білкова глобула та поверхня заряджені негативно і A_{∞} знижується через відштовхування однойменних зарядів. Оскільки для доведення розчину білку до рН 7.0 використовували NaOH, то в адсорбаті присутні йони Na⁺, наявність яких може викликати міжмолекулярне відштовхування за рахунок сил гідратації внаслідок формування водної оболонки навколо молекул БСА [12]. Крім того, кількість адсорбованого білку залежить від концентрації OH-груп на поверхні адсорбенту, розмірів первинних частинок, режимів обробки твердої фази (центрифугування) [9] та можливих орієнтацій адсорбованих молекул на поверхні зразка, що супроводжується зменшенням α -спіралей [13].

БСА — білок, що належить до α -спірального типу [14]. Зміну конформації поліпептидного ланцюга в ІЧ-спектрах фіксують за зсувом смуг амід I, амід II та амід III [14]. Для неадсорбованого стану альбуміну (рис. 1) наявні смуги амід I в області біля 1650 см⁻¹, амід II — 1550 см⁻¹, а також поглинання в інтервалі 1030–1450 см⁻¹, що захоплюють смугу амід III (1200–1300 см⁻¹). Сму́га амід I описує валентні C=O-коливання пептидної групи білку, C–N-зв'язки та характеризує коливання, в якому змінюється довжина зв'язку C=O. Сму́га амід II визначається взаємодією валентного коливання C–N із деформаційними N–H коливаннями [14]. Сму́ги амід II та III зумовлені коливаннями, при яких зв'язок N–H повертається в площині пептидної групи [14, 15]. Для неадсорбованого стану БСА характерні також N–H коливання в області 3000–3500 см⁻¹: амід А (3300 см⁻¹) та амід В (3060–3100 см⁻¹) [15].

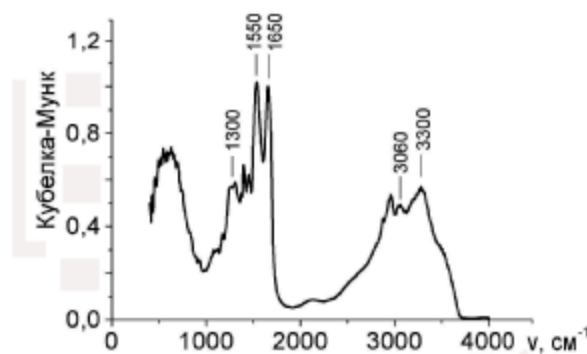


Рис. 1. ІЧ-спектр білка бичачого сироваткового альбуміну.

В ІЧ-спектрах вихідних ВДК, ТК20 та АК1 (рис. 2–4, в, криві 1) спостерігається смуга валентних OH-коливань в області 3750 см⁻¹, що належить ізольованим (вільним) OH-групам [16]. Сму́ги по-

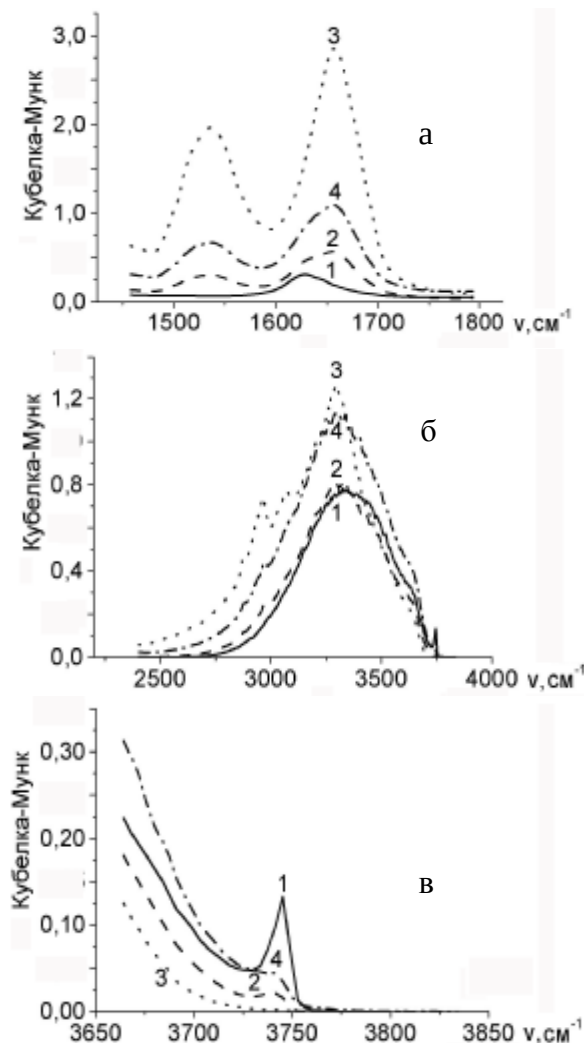


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 — ВДК; 2 — ВДК+БСА (рН 2.5); 3 — ВДК+БСА (рН 4.8); 4 — ВДК+БСА (рН 7.0). Тут і на рис. 3: а — смуга амід І та амід ІІ; б — смуга поглинання в області 3300 см^{-1} ; в — в області 3750 см^{-1} .

глинання 1620 та 3360 см^{-1} (рис. 2–4, б, криві 1) відповідають деформаційним коливанням молекул води та валентним коливанням ОН-груп її адсорбованих молекул, наявність якої може бути пояснена умовами вакуумування [16].

У результаті адсорбції БСА на поверхні оксидів (ВДК, ТК20, АК1) смуга 3750 см^{-1} зникає при рН 4.8, а при рН 2.5 та 7.0 — дещо зменшується (рис. 2–4, в, криві 2–4). Це вказує на безпосередню участь ізовольованих ОН-груп кремнезему в утворенні водневого зв'язку з молекулами альбуміну [5]. Крім того, його адсорбція приводить до появи широкої смуги поглинання при 3300 см^{-1} (б,

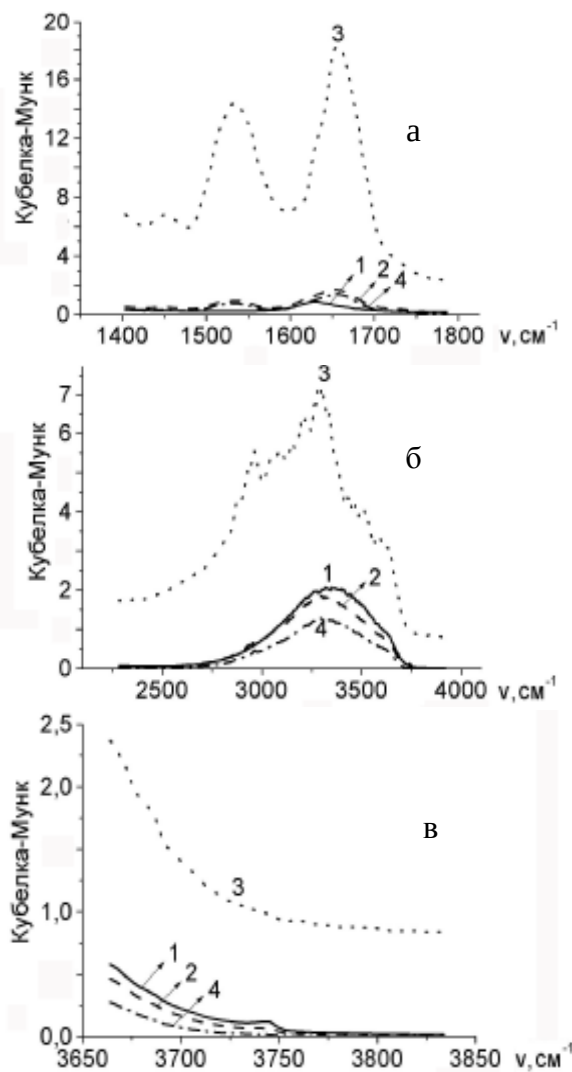


Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 — ТК20; 2 — ТК20+БСА (рН 2.5); 3 — ТК20+БСА (рН 4.8); 4 — ТК20+БСА (рН 7.0).

криві 2–4) та появи смуги валентних $\text{C}=\text{O}$ та $\text{N}-\text{H}$ коливань (смуга амід І та амід ІІ, а, криві 2–4). Згідно з [16] повне зникнення смуги вільних ОН-груп при 3750 см^{-1} та поява широкої смуги поглинання при 3300 см^{-1} на адсорбованих білком зразках характерне для утворення сильного водневого зв'язку між вільними силанольними групами поверхні кремнезему та карбоксильними і аміногрупами адсорбованого білку.

В ІЧ-спектрах зразків із адсорбованим БСА при рН 4.8 спостерігається зсув смуги амід І у високочастотну область з 1650 до 1655 см^{-1} , що характерно для α -спіральної (звернутої) вторин-

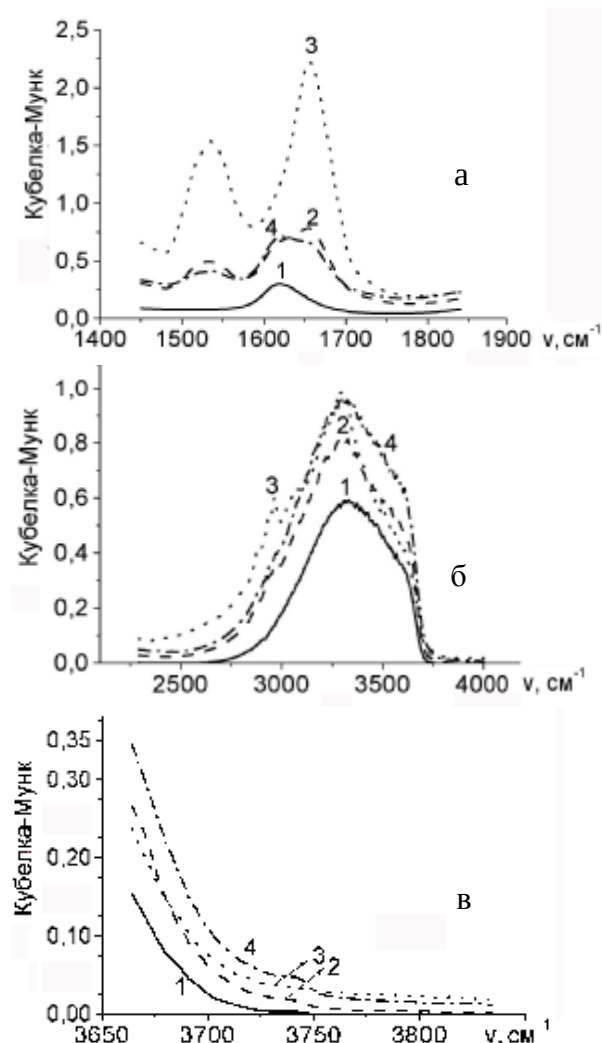


Рис. 4. ІЧ-спектри: 1 — АК1; 2 — АК1+БСА (рН 2.5); 3 — АК1+БСА (рН 4.8); 4 — АК1+БСА (рН 7.0). а — смуга амід І та амід ІІ; б — смуга поглинання в області 3300 см^{-1} ; в — в області 3750 см^{-1}

ної структури білку [15]. Для ІЧ-спектрів усіх зразків з адсорбованим білком при рН 2.5 та 7.0 спостерігається низькочастотне плече при 1630 см^{-1} , що свідчить про наявність фізично адсорбованої води та про можливий перехід білкової молекули зі звернутої α -форми (спіраль з внутрішньо молекулярними водневими зв'язками) [15] у β -форму, що визначається наявністю міжмолекулярних водневих зв'язків [5]. Останнє узгоджується з літературними даними [14, 15].

Максимальний ступінь покриття поверхні зразків БСА спостерігається при рН 4.8 (для А-300+БСА — 86, для ТК20+БСА — 97, а для АК1+

Т а б л и ц я 2

Ступінь покриття поверхні зразків білком (θ , %)

Зразок	рН 2.5	рН 4.8	рН 7.0
ВДК	46	86	51
ТК20	44	97	35
АК1	25	95	13

Т а б л и ц я 3

Значення величин A_{∞} (моль/г) білка, розраховані за інтенсивністю смуг поглинання БСА

Зразок	рН	Інтегральна інтенсивність смуг поглинання амід І та амід ІІ	A_{∞} за даними	
			ІЧ-спектроскопії	адсорбції
ВДК	2.5	47.73	15.21	7.05
	4.8	251.6	112.32	60.29
	7.0	89.9	16.83	6.02
ТК20	2.5	134.26	26.27	9.41
	4.8	1482.33	104.91	50.0
	7.0	115.35	35.17	11.47
АК1	2.5	60.99	12.99	3.52
	4.8	188.32	47.08	25.73
	7.0	50.32	7.96	3.52

+БСА — 95 %) (табл. 2). Отримані нами раніше адсорбційні дані по взаємодії БСА з поверхню високодисперсних оксидів [17] добре узгоджуються з ІЧ-спектроскопічними, оскільки значення A_{∞} білку, розраховане за інтенсивністю смуг поглинання БСА (амід І та амід ІІ), співпадає з отриманим експериментально (табл. 3).

ВИСНОВКИ. Отже, методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що адсорбція білку на поверхні високодисперсних оксидів залежить від рН розчину та природи поверхні адсорбента. В ІЧ-спектрах для модифікованих альбуміном зразків при рН 4.8 характерне утворення α -спіральної вторинної структури білку. Поява плеча при 1630 см^{-1} для зразків із адсорбованим білком при рН 2.5 та 7.0 може свідчити про наявність фізично сорбованої води та про перехід білкової молекули зі звернутої α -форми в β -форму. Показано, що значення величин адсорбції альбуміну на поверхні високодисперсних оксидів, розраховані за інтенсивністю смуг поглинання, що належать власне БСА (амід

I та амід II), добре узгоджуються з отриманими експериментально.

Автори висловлюють подяку В.І. Зарко за надання зразків титано- та алюмокремнезему.

РЕЗЮМЕ. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние природы поверхности высокодисперсных оксидов (кремнезема А-300, титано- и алюмокремнезема) на адсорбцию белка бычьего сывороточного альбумина (БСА) при разных значениях pH раствора (2.5, 4.8, 7.0). По данным анализа ИК-спектров установлено, что при pH 4.8 (изоэлектрическая точка (ИЭТ) БСА) во всех случаях процесс сопровождается образованием сильной водородной связи между свободными силанольными группами поверхности и карбоксильными и аминокислотными группами адсорбированного белка. Снижение величины предельной адсорбции для белка при pH 2.5 и 7.0 для каждого из оксидов и степени покрытия их поверхности БСА свидетельствует о зависимости процесса от особенностей структуры оксида и pH. На основе анализа полос поглощения амид I и амид II в ИК-спектрах оксидов с адсорбированным альбумином рассмотрены изменения в пространственном размещении белка на поверхности твердой фазы в зависимости от pH.

SUMMARY. The effect of surface structure of ultrafine silicas (silica A-300, titania/silica and alumina/silica) on adsorption of bovine serum albumin (BSA) was studied at various solution pH values (2.5, 4.8, 7.0). To the IR spectra show that the adsorption at pH 4.8 (isoelectric point (IEP) of BSA) was accompanied by the formation of strong hydrogen bonds between free surface silanol groups and carboxyl and amino groups of adsorbed protein molecules. Decrease in the plateau adsorption and surface coverage by BSA at pH 2.5 and 7.0 observed for all oxides confirm dependence of the adsorption upon surface structure and pH value. Changes in protein space location at solid surface depending on pH are discussed on the basis of analysis of such absorption bands as amid I and amid II.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 24.07.2009

УДК 541.132.4+541.45+541.133

В.В. Стецик

КОНЦЕНТРАЦІЇ ПРАКТИЧНО ГРАНИЧНОГО СТУПЕНЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ КИСЛОТ ТА ОСНОВ У РОЗЧИННИКАХ З АВТОПРОТОЛІЗОМ

Досліджено залежність концентрації, при якій досягаються практично граничні ступені електролітичної дисоціації нейтральних кислот (основ) та сольволізу йонів, від констант дисоціації кислот (основ) та констант

© В.В. Стецик, 2010

1. Галаган Н.П., Настасієнко Н.С., Гриценко І.В. та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2004. -2, вип. 2. -С. 597—608.
2. Andrade J.D., Hlady V.L., Van Vagenen R.A. // Pure and Appl. Chem. -1984. -56, № 10. -Р. 1345—1350.
3. Воронін Є.П., Пахлов Є.М., Власова Н.М. та ін. // Фарм. журн. -1999. -№ 4. -С. 61—63.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
5. Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Монахова И.Л. // Коллоид. журн. -1979. -XL. -Вып. 6. -С. 1214—1216.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. -М.: Высш. шк., 1973.
7. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. -М.: Высш. шк., 1980.
8. Пахлов Е.М. // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -Вып. 11—12. -С. 271—283.
9. Чуйко А.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К. и др. // Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. -Киев: Наук. думка, 2003. -С. 116—152.
10. Gun'ko V.M., Nychiporuk Y.M., Zarko V.I. et al. // Appl. Surf. Sci. -2007. -253. -Р. 3215—3230.
11. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Voronin E.F. et al. // Langmuir. -2002. -581. -Р. 581—596.
12. Gun'ko V.M., Klyueva A.V., Levchuk Y.N. et al. // Adv. in Colloid and Interface Sci. -2003. -105. -Р. 201—328.
13. Gray J.J. // Current Opinion in Structural Biology. -2004. -14. -Р. 110—115.
14. Соркина Д.А., Залевская И.Н. Структурно-функциональные свойства белков. -Киев: Выща шк., 1989.
15. Чиргадзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. -М.: Наука, 1965.
16. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
17. Клименко Н.Ю., Галаган Н.П., Місчанчук Б.Г. та ін. // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -Вып. 14. -С. 456—466.

автопротолізу розчинників. Використано уточнене значення граничного ступеня дисоціації кислот (основ), що суттєво відрізняється від розповсюдженого в літературі положення про повну дисоціацію всіх слабких електролітів при безкінечному розведенні.

ВСТУП. В останні десятиліття теорія розчинів електролітів розвивається переважно в напрямі сильних електролітів. У ряді робіт, наприклад [1, 2], шляхом введення нових поправок у теорію Дебая–Гюккеля–Онзагера досягають доброго узгодження між розрахунковими та експериментальними даними з електропровідності в діапазоні від дуже розведених до досить концентрованих розчинів. У той же час стосовно слабких кислот та основ деякі загальноприйняті принципи положення теорії електролітів залишаються неузгодженими між собою на протязі кількох десятиліть. Закони адитивності властивостей і, перш за все, широко застосовуваний закон Кольрауша в сучасній трактовці [3], що спирається на гіпотезу про повну дисоціацію при безкінечному розведенні всіх електролітів, у тому числі слабких кислот і основ, не узгоджуються з законом діючих мас. Вказані протиріччя були розглянуті в роботах [4–6].

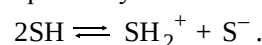
Головною необхідною умовою переходу слабого електроліту при розведенні розчину в стан, що практично відповідає безкінечно розведеному розчину, являється досягнення практично граничного ступеня електролітичної дисоціації. Більшість дослідників дотримуються положення, що узгоджується із законом розведення Оствальда, про повну дисоціацію всіх слабких електролітів при безкінечному розведенні розчину [3, 7]. При цьому не береться до уваги, що при виводі формули Оствальда було прийнято наближення, яке обмежує застосування цієї формули при граничних розведеннях достатньо слабких кислот та основ — у виразі константи електролітичної дисоціації кислоти (основи) враховують тільки йони за рахунок дисоціації самого електроліту і нехтують часткою спільних йонів за рахунок дисоціації протолітичного розчинника.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. У роботах [4–6] обґрунтовано, а в даній роботі використано більш точне значення граничного ступеня електролітичної дисоціації кислот та основ, знайдене з урахуванням йонів за рахунок автопротолізу розчинника:

$$\alpha_0 = \frac{K}{K + \sqrt{K_{SH}}}.$$

Концентрацію C' , при якій з розведенням настає практично гранична дисоціація кислот та основ у воді, розраховували раніше в роботах [4, 6],

причому одержані результати суттєво розрізнялись між собою. В даній роботі знаходили концентрації C' практично граничної дисоціації кислот та основ у протолітичних розчинниках, які в помітній мірі проявляють амфотерність, вступаючи в реакцію автопротолізу:



Практично граничний ступінь електролітичної дисоціації кислот або основ у протолітичних розчинниках α' по аналогії з водними розчинами [6] доцільно виразити через константу електролітичної дисоціації електроліту K , константу автопротолізу розчинника K_{SH} та відносне відхилення δ практично граничного ступеня дисоціації від граничного α_0 :

$$\alpha' = (1-\delta)\alpha_0 = \frac{(1-\delta)K}{K + \sqrt{K_{SH}}}. \quad (1)$$

Для знаходження концентрації C' треба значення практично граничного ступеня дисоціації α' з формули (1) підставити у вираз:

$$C' = \frac{K(1-\alpha')}{(\alpha')^2} - \frac{K_{SH}}{K(1-\alpha')}. \quad (2)$$

При написанні виразу (2) за основу взята аналогічна формула з роботи [4]. У формулах (1) та (2) і далі фігурують концентраційні константи, оскільки вони безпосередньо (без коефіцієнтів активності) пов'язані зі ступенем електролітичної дисоціації [8]. Формулу (2), на відміну від закону розведення Оствальда, можна застосовувати при граничних розведеннях слабкої кислоти або основи.

Раніше [6] для водних розчинів було встановлено характер залежності C' від константи дисоціації кислоти або основи: із зменшенням константи K концентрація C' спочатку зменшується, досягає мінімального значення при $K = \sqrt{K_w}$ і далі збільшується. Розглянемо цю задачу в загальному вигляді для достатньо амфотерних протолітичних розчинників і знайдемо координати мінімуму в функціональній залежності $C' = f(K)$.

Для знаходження координат екстремуму треба знайти похідну і прирівняти її до нуля. З виразів (1) та (2) одержимо:

$$\frac{dC'}{dK} = \frac{\alpha' - (\alpha')^2 - 2K \frac{d\alpha'}{dK} + K\alpha' \frac{d\alpha'}{dK}}{(\alpha')^3} +$$

$$+ \frac{K_{\text{SH}} (1 - \alpha' - K \frac{d\alpha'}{dK})}{K^2 (1 - \alpha')^2},$$

$$\text{де } \frac{d\alpha'}{dK} = \frac{(1 - \delta)\sqrt{K_{\text{SH}}}}{(K + \sqrt{K_{\text{SH}}})^2}.$$

Приведена функція $\frac{dC'}{dK} = \varphi(K)$ має дійсний позитивний корінь $K = \sqrt{K_{\text{SH}}}$. В цьому можна переко-
натись, прийнявши, що $(1 - \delta) \approx 1$. Підставимо зна-
чення α' та $\frac{d\alpha'}{dK}$ при $K = \sqrt{K_{\text{SH}}}$ у вираз похідної
 $\frac{dC'}{dK}$, яка при цьому приймає значення ноль.

Легко переконатись, що функція $C' = f(K)$ па-
дає при $K < \sqrt{K_{\text{SH}}}$ і зростає при $K > \sqrt{K_{\text{SH}}}$, що під-
тверджується і даними таблиці.

Отже, в конкретному протолітичному роз-
чиннику мінімум C' спостерігається, коли кон-
станта дисоціації кислоти або основи приймає на-
ближено значення $\sqrt{K_{\text{SH}}}$. З ходу виводу видно, що
це твердження виконується тим точніше, чим мень-
ше відхилення δ .

Концентрація C' залежить також від прийня-
того відносного відхилення: із зменшенням δ на
порядок концентрація C' також знижується на по-

Практично граничний ступінь електролітичної дисоціації α' кислот та основ і концентрація C' (моль/дм³), при якій він досягається, в трьох розчинниках у залежності від pK електроліту

pK	α'			C'		
	HNO_3	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CH_3OH	HNO_3	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CH_3OH
0	0.94	0.99	0.99	0.0210	0.011	0.010
1	0.66	0.98	0.99	0.0045	0.0017	0.0010
2.6/2	0.99/2	—	—	0.0040	—	—
2	0.17	0.87	0.99	0.0073	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
2.6	0.047	—	—	0.0220	—	—
5.7/2	—	0.99/2	—	—	$1.1 \cdot 10^{-4}$	—
4	0.0020	0.065	0.99	0.51	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
5.7	—	0.0014	—	—	0.020	—
7	—	$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.96	—	0.41	$1.9 \cdot 10^{-9}$
8	—	—	0.75	—	—	$3.5 \cdot 10^{-10}$
17/2	—	—	0.99/2	—	—	$2.6 \cdot 10^{-10}$
9	—	—	0.24	—	—	$3.5 \cdot 10^{-10}$
13	—	—	$3.1 \cdot 10^{-5}$	—	—	$2.0 \cdot 10^{-6}$
17	—	—	$3.1 \cdot 10^{-9}$	—	—	0.020
18	—	—	$3.1 \cdot 10^{-10}$	—	—	0.20

рядок. При обчисленні концентрації C' у типових
ситуаціях відхилення δ може мати такі ж чисельні
значення, які взагалі приймають допустимі похи-
бки в розрахунку йонних рівноваг. У цій роботі
ми використаємо наближення $\delta = 0.01$, що відпо-
відає допустимій похибці досить точних розра-
хунків йонних рівноваг.

Оскільки функціональна залежність C' від K
досить складна, ми представили її у вигляді таб-
лиці, щоб мати надійні кількісні характеристики,
особливо в деяких вузлових точках. Приведені да-
ні характеризують залежність C' та α' від pK
нейтральних кислоти або основи в трьох розчин-
никах різного кислотно-основного характеру і з
суттєво відмінними чисельними значеннями кон-
стант автопротолізу. З урахуванням результатів
[9—11] та деяких інших робіт у розрахунках при-
йняті значення показників констант автопро-
толізу: метанол — 17.0, азотна кислота — 2.6, ета-
ноламін — 5.7.

Приведені в таблиці дані дають чисельну ілю-
страцію встановленого нами в загальному вигля-
ді характеру функціональної залежності $C' = f(K)$,
яка для протолітичних розчинників проходить
через мінімум при значеннях константи дисоціа-
ції кислоти (основи) $K = \sqrt{K_{\text{SH}}}$ (при цьо-
му $\alpha' \approx 0.5$). Для кислот та основ, що на-
ближаються до сильних, значення C' у
різних розчинниках зближуються між
собою і знаходяться вже в діапазоні ро-
бочих концентрацій.

Відмітимо, що в запропонованій у
роботі [4] залежності для кислот (ос-
нов) при pK від 5 до 3 концентрація C'
залишається постійною і виражається
досить малою величиною ($1 \cdot 10^{-7}$ М).
Вважаємо цю тенденцію нереальною.
Це стане очевидним, якщо вказану за-
лежність продовжити в напрямі більш
сильних електролітів.

Для дуже слабких кислот (основ)
концентрація C' виходить у діапазон
доступних робочих концентрацій, точ-
ніше, при $pK \geq pK_{\text{SH}}$ виконується на-
ближене співвідношення $C' \geq 2\delta$.

Залежність мінімальної для даного
розчинника концентрації C' від кон-
станти автопротолізу розчинника вира-
жається формулою:

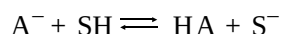
$$C'_{\text{min}} = 0.08082 \sqrt{K_{\text{SH}}}, \quad (3)$$

одержаною підстановкою $K=\sqrt{K_{SH}}$ та $\delta=0.01$ у формули (1) та (2). Для реальних розчинників, для яких K_{SH} відомо досить приблизно, зручно використовувати наближений вираз в логарифмічній формі:

$$pC'_{\min} \approx 1.1 + \frac{1}{2} pK_{SH}.$$

Останні співвідношення дають можливість зробити важливий практичний висновок: у розчинниках з великими константами автопротолізу концентрація C' , при якій досягається практично гранична дисоціація розчиненої кислоти (основи), знаходиться в діапазоні доступних робочих концентрацій незалежно від чисельного значення константи дисоціації кислоти (основи). Наприклад, для розчинника HNO_3 виконується співвідношення: $C' \geq 0.004 M$.

Вказані вище співвідношення стосуються як процесів електролітичної дисоціації нейтральних кислот і основ, так і процесів сольволізу йонів, тобто взаємодії з протолітичним розчинником заряджених кислот та основ з точки зору теорії Бренстеда–Лоурі. Але треба враховувати деяку відмінність цих двох типів процесів. Наприклад, у випадку аніонної основи



відомій константі сольволізу $K_{\text{сольв}} = K_{SH}/K_{HA}$ у приведеній вище таблиці відповідають певне значення практично граничного ступеня сольволізу α' та концентрації C' , при якій він досягається із зменшенням концентрації розчину.

ВИСНОВКИ. Проведений нами аналіз конкретизує умови досягнення стану практично безкінечно розведеного розчину стосовно тих властивостей і в тих умовах, коли лімітуючим фактором являється ступінь електролітичної дисоціації. З використанням уточнених значень граничних ступенів дисоціації нейтральних кислот або основ та сольволізу йонів можна уточнити формулювання деяких закономірностей адитивності властивостей електролітів при безкінечному розведенні в тій частині, в якій вони експериментально не підтверджені і в той же час не узгоджуються з законом діючих мас. Для адитивності електропровідності в водних розчинах це вже виконано в роботах [5, 6], аналогічні співвідношення будуть справедливими й для інших протолітичних розчинників.

Одержані в даній роботі співвідношення ґрунтуються на типовому кислотно-основному механізмі

змі взаємодії електроліту з протолітичним розчинником, який має місце при граничних розведеннях. Тому в станах, де змінюється цей механізм, до якого, очевидно, відноситься стан з аномальною електропровідністю, одержані нами співвідношення не діють. Аномальна залежність молярної електропровідності електроліту від його концентрації, тобто залежність з мінімумом, супроводжується асоціацією йонів з утворенням не тільки йонних пар, а й більш складних агрегатів [12, 13]. Коли обчислена по формулі (2) концентрація C' наближається або перевищує концентрацію, при якій спостерігається мінімум електропровідності в даній системі, наша формула (2) не діє. В цьому випадку необхідною умовою досягнення стану, що практично відповідає безкінечному розведенню, являється повний вихід із зони аномальної електропровідності в напрямку менших концентрацій. Вказане обмеження більшою мірою стосується протолітичних розчинників з низькою діелектричною проникністю, оскільки в них мінімум електропровідності спостерігається при малих концентраціях [12, 13].

РЕЗЮМЕ. С учетом автопротолиза растворителя показано, что зависимость концентрации C' , при которой с разбавлением достигается практически предельная степень электролитической диссоциации нейтральных кислот (оснований), степень сольволиза ионов, от константы диссоциации кислоты (основания) или константы сольволиза проходит через минимум при $K=\sqrt{K_{SH}}$, а при очень малых ($K \leq K_{SH}$) и достаточно больших значениях констант C' выходит на уровень обычных рабочих концентраций. С уменьшением константы автопротолиза растворителя K_{SH} концентрация C' также снижается, но при достаточно больших значениях констант диссоциации кислот (оснований) или констант сольволиза зависимость C' от растворителя практически исчезает.

SUMMARY. With account of autoprotoliz of solvent it is shown that dependency of concentration C' , under which with dilution is reached practically limiting degree of electrolytic dissociation of neutral acids and basements, degree of sol'valiz ion from constant of acidity or basement gets through minimum under $K=\sqrt{K_{SH}}$, but under very small ($K \leq K_{SH}$) and it is enough greater importance of the constants value with C' leaves on level usual worker concentration. With reduction of the constant of autoprotoliz solvent K_{SH} concentration of C' also decreases, but under it is enough greater importance of the constants to acidity (basement) dependency C' from solvent practically disappears.

-
1. Клузман И.Ю. // Электрохимия. -1999. -35, № 1. -С. 85—92.
 2. Клузман И.Ю. // Там же. -1999. -35, № 1. -С. 93—103.
 3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2006.
 4. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. -М.: Химия, 1967.
 5. Стецук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -1980. -16, № 1. -С. 41—45.
 6. Стецук В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1980. -23, № 9. -С. 1091—1095.
 7. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. -М.: Техносфера, 2008.
 8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2006.
 9. Алимарин И.П., Ушаков Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.
 10. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. -М.: Мир, 1991.
 11. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
 12. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1966.
 13. Лебідь В.І. Фізична хімія. -Харків: Фоліо, 2005.

Донецький національний університет

Надійшла 26.08.2009

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

И.А. Слободянюк, Л.Г. Щербакова, Г.Я. Колбасов, И.А. Русецкий, С.Я. Обловатная

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CdSe И CdSe_{0.65}Te_{0.35}

Изучены фотоэлектрохимические процессы на пленочных поликристаллических CdSe- и CdSe_{0.65}Te_{0.35}-фотоэлектродах, поверхность которых модифицирована цинком. Показано, что модифицирование электродов приводит к возрастанию их фоточувствительности. Проанализированы причины увеличения эффективности преобразования, связанные, в основном, с ростом фотопотенциала электродов и уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Исследована эффективность работы полученных поликристаллических пленок в фотоэлектрохимической системе с гидридобразующими сплавами типа AB₅ в условиях природной инсоляции.

В качестве фотоанодов электрохимических преобразователей солнечной энергии с накоплением водорода перспективными являются полупроводниковые материалы с высоким значением коэффициента поглощения света в видимой области спектра, в частности CdSe и CdSe_xTe_{1-x}. С целью повышения эффективности преобразования энергии солнечного света могут быть использованы различные методы модифицирования поверхности полупроводников, например, осаждение частиц полупроводников и создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и др.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами исследовались поликристаллические пленки CdSe и CdSe_{0.65}Te_{0.35} толщиной приблизительно 1–2 мкм, полученные распылением на подготовленную титановую подложку суспензии измельченного порошка CdSe, CdTe, CdCl₂ с последующим термическим отжигом в воздушной атмосфере при 470–600 °С. Состав CdSe_{0.65}Te_{0.35} выбирали из условий минимальной ширины запрещенной зоны получаемого твердого раствора ($E_g = 1.47\text{—}1.53$ эВ) [1, 2]. Активирование анодов проводили в водном растворе: HCl — 180, HNO₃ — 17 г/л. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводниковых электродов подвергалась обработке в растворе 1 М ZnCl₂.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, оп-

ределяли при помощи термоэлектрического преобразователя РТН-10С. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0.337$ мкм, $P_{\text{и}} = 1300$ Вт/см², $\tau_{\text{и}} = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс.

На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики CdSe-электродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности (кривая 2) приводит к увеличению фоточувствительности электродов. Модифицирование поверхности CdSe-электродов Zn вызывает также смещение потенциала плоских зон в катодную область на 60–80 мВ. Поскольку наблюдается смещение потенциала плоских зон $E_{\text{пз}}$ в отрицательную область, то его нельзя объяснить адсорбцией ионов Zn²⁺ на поверхности, а можно — по аналогии с влиянием подобной обработки на поверхность монокристаллической пленки GaAs, где на основании исследования поверхности с помощью РФС было установлено, что Zn на поверхности может находиться в зарядовом состоянии 0 и +2 [3]. Кроме того, при контакте модифицированного цинком GaAs-электрода с полисульфидным раствором, используемым в фотоэлектрохимических системах, на поверхности может образовываться слой (либо частицы ZnS), изменяющий свойства поверхности [4].

Важным фактором, влияющим на фоточувствительность, является интенсивность процессов рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. Модифицирование поверхности пленок приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристичес-

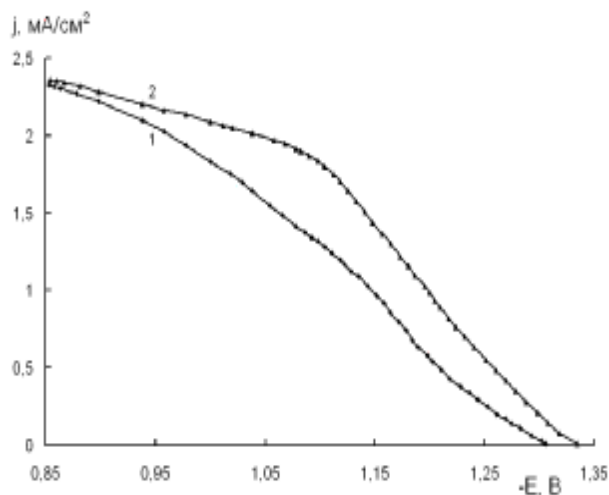


Рис. 1. Зависимость фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1), модифицированного цинком (2), в растворе 1M Na₂S + 1M NaOH + 1M S.

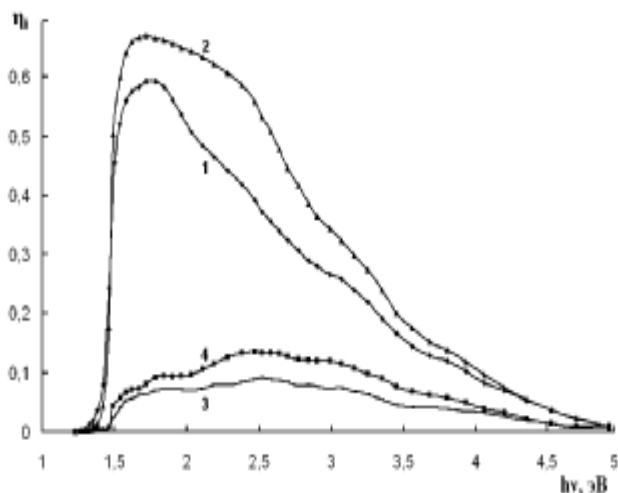


Рис. 2. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η_i в растворе 1 н. NaOH для исходного CdSe_{0.65}Te_{0.35}-электрода (1, 3) и модифицированного Zn (2, 4). Потенциалы, E : 1, 2 — 0.4; 3, 4 — -0.4 В.

кого времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала, то есть повышению фоточувствительности электрода.

Модифицирование электродов цинком приводило к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i в широкой спектральной области (рис. 2). Анализ полученных результатов, согласно теории переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник—электролит [5, 6], показал, что увеличение η_i в видимой облас-

ти спектра после модифицирования поверхности цинком можно объяснить увеличением фотокаталитической активности поверхности (возрастанием скорости анодной реакции), а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, возрастанием дырочного фототока. Подобное влияние на квантовый выход фототока наблюдалось нами при модифицировании наночастицами поверхности GaAs- и InP-электродов [7].

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотоэлектрохимической (ФЭХ) ячейке [8]. В качестве катодов для ФЭХ-ячейки были использованы композитные катоды, изготовленные из смеси двух сплавов типа AB₅, взятых в эквимольных соотношениях. Все сплавы имели хорошие кинетические параметры в области потенциалов заряда электрода и приемлемую емкость по водороду (186—280 мА·ч/г). В зависимости от состава, с целью повышения каталитической активности поверхности катодов, их подвергали различным видам активации. Средняя мощность солнечной радиации, при которой испытывалась ячейка, составляла 75 мВт/см². В исследовании применяли тefлоновую ячейку с кварцевым оптическим окном. Анолит и католит пространственно разделяли ионообменной мембраной МФ4-СК. В корпус ячейки был встроен ртутно-оксидный электрод сравнения. Освещаемая площадь поверхности анодов приблизительно равна 2 см². После сборки ячейки периодически фиксировали потенциалы и токи обоих электродов при освещении в разомкнутой и замкнутой цепи. Фотоанод был погружен в раствор 1 М NaOH + 1 М Na₂S, катод — в 30 %-й КОН.

Было установлено, что исследуемые аноды совместимы с представленными катодами и эффективно работают с ними в ФЭХ-системе для накопления водорода. В состоянии разомкнутой цепи начальные фотопотенциалы одинаковы у всех анодов и имеют значения, близкие к -1.11 В, а потенциалы разряженного катода колебались от -0.63 до -0.85 В. Анализ изменения потенциалов анода $E_{ан}$ и работающих с ним в паре катодов $E_{кат}$ в процессе работы ячейки показал, что потенциалы обоих электродов в течение короткого времени (15—20 мин) достигают стойких значений (плато), которые сохраняются на протяжении всего периода работы системы при неизменности светового потока в период работы ячейки. Значения $E_{ан}$ на плато близки к -0.96 В, значения $E_{кат}$

Характеристики ФЭХ-ячейки для накопления водорода

Пара анод—катод	Разомкнутая цепь		Установившийся режим		ΔE , В	Состав катода	Емкость $C_{\text{раз}},$ мА·ч/г
	$-E_{\text{ан}}$	$-E_{\text{кат}}$	$-E_{\text{ан}}$	$-E_{\text{кат}}$			
CdSe _{0.65} Te _{0.35} —K1	1.11	0.85	0.960	0.930	0.035	LaNi _{4.0} Al + MnNi _{3.5} Co _{0.7} Mn _{0.4} Al _{0.35} Zr _{0.05}	280
CdSe _{0.65} Te _{0.35} —K2	1.14	0.70	0.966	0.935	0.031	LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1} + LaNi _{4.5} Mn _{0.5}	240
CdSe _{0.65} Te _{0.35} —K3	1.12	0.63	0.965	0.930	0.035	LaNi _{4.5} Al _{0.5} + LaNi _{4.5} Mn _{0.5}	265
CdSe _{0.65} Te _{0.35} —K4	1.09	0.84	0.945	0.920	0.025	LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	230
CdSe—K5	1.013	0.847	0.973	0.893	0.080	LaNi _{4.5} Mn _{0.5} + LaNi _{4.0} Al _{1.0}	250
CdSe—K6	1.096	0.840	0.996	0.925	0.072	MnNi _{3.5} Co _{0.7} Al _{0.8} + LaNi _{4.0} Al _{1.0}	186

П р и м е ч а н и е. Потенциалы (E , В) сняты относительно ртутно-оксидного электрода сравнения.

для всех исследованных катодов составляют приблизительно -0.89 — -0.94 В. Разница потенциалов $\Delta E = (E_{\text{ан}} - E_{\text{кат}})$ на плато определяется величиной сопротивления мембранного узла. Результаты испытаний ФЭХ-ячейки и параметры использованных катодных масс приведены в таблице.

Установлено, что 85—98 % электричества, генерируемого в системе, расходуется на аккумулярование катодами водорода, а эффективность преобразования энергии солнечного света в энергию связанного водорода (δ) достигала 4 %. При этом, если для одного из дорогих полупроводников монокристаллического GaAs мы получили к.п.д. $\delta \approx 8$ %, то использование относительно недорогих поликристаллических пленок CdSe и CdSe_xTe_{1-x} существенно снижает стоимость полученного водорода.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічні властивості напівпровідникових плівок на основі CdSe та CdSe_{0.65}Te_{0.35}. Показано, що ефективність фотоперетворення збільшується після модифікування поверхні напівпровідникових плівок цинком. Проаналізовано причини зростання ефективності фотоперетворення на модифікованих CdSe та CdSe_{0.65}Te_{0.35}-электродах. Вивчено ефективність сумісної роботи полікристалічних плівок з гідродіоутворюючими сплавами типу АВ₅ у фотоелектрохімічній комірі. Отримана ефективність перетворення світла складає 4 %.

SUMMARY. Photoelectrochemical properties of semiconductor films on the basis of CdSe and CdSe_{0.65}Te_{0.35} are studied. It is shown that efficiency of phototransformation increases after modifying of a surface of semiconductor films for Zn. The reasons of increase in efficiency of photoconversion on modified CdSe-electrodes are analyzed. Efficiency of teamwork of polycrystalline films CdSe with metal hydride alloys of type AB₅ in a photoelectrochemical cell is studied. Efficiency of transformation of a sunlight of 4 % is received.

1. Колбасов Г.Я., Карпов И.И., Павелец А.М., Ханат Л.Н. // Гелиотехники. -1986. -№ 2. -С. 3—5.
2. Колбасов Г.Я., Карпов И.И., Павелец А.М. и др. // Электрохимия. -1985. -21, № 9. -С. 1236—1238.
3. Русецкий И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2008.
4. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Слободянюк І.О. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. 36. наук. праць. -2008. Хімія. -Вип. 401. -С. 132—134.
5. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
6. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
7. Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. // Photoelectronics. Inter-universities scientific articles. -2008. -№ 17. -P. 132—135.
8. Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. // NATO Security through Science. Ser. A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. -Springer, 2007. -P. 699—706.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009

Н.И. Глоба, В.Д. Присяжный, А.В. Потапенко, В.А. Диамант

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАТОДА $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЛЬВАТОВ ЛИНЕЙНЫЙ ЭФИР—ЛИТИЕВАЯ СОЛЬ *

Электрохимические характеристики системы $\text{Li}—\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ были исследованы в электролитах на основе растворов литиевых солей в линейных эфирах (глимах) следующих составов: $\text{LiTf}—1.5\text{MG}$, $\text{LiTf}—3.5\text{MG}$, $\text{LiTf}—2\text{MG}$, $\text{LiTf}—2\text{DG}$, $\text{LiTFSI}—2\text{MG}$, $\text{LiBOB}—2.3\text{DG}$, $\text{LiTf}—1.5\text{TG}$, $\text{LiTFSI}—\text{TG}$, $\text{LiBOB}—1.5\text{TG}$. Методами гальванического циклирования установлена взаимосвязь между электрохимической стабильностью $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и устойчивостью сольвата. Показано, что электролиты, содержащие электропроводную добавку на основе (бис)-оксалатобората лития, способны обеспечивать стабильное циклирование шпинели при комнатных и повышенных (60°C) температурах.

ВВЕДЕНИЕ. Интенсивное развитие литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) берет свое начало в 80-х годах прошлого столетия. Причина — открытие обратимой электрохимической реакции, протекающей при заряде—разряде литированного оксида кобальта (LiCoO_2), практическое применение которого было установлено уже к концу 80-х годов 20 века. Однако, учитывая известные недостатки LiCoO_2 [1], поиск новых катодных материалов, а также разработка электролитов, обеспечивающих устойчивую работу электродных систем при длительном циклировании, продолжает интенсивно развиваться. К таким электродным материалам относится шпинель (LiMn_2O_4), теоретическая удельная емкость которой ($Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$) при разряде в интервале напряжений 4—3.5 В составляет 148 мАч/г. Даже с учетом того, что реально достигаемая $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ не превышает 110—120 мАч/г, этот материал вызывает значительный интерес как относительно недорогой и экологически безопасный.

Использование LiMn_2O_4 в коммерческих целях ограничено низкой электрохимической устойчивостью при температурах выше 30°C , что ведет к снижению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ как при циклировании, так и при хранении. Основными причинами, приводящими к уменьшению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$, считаются следующие [1]:

— реакция диспропорционирования, приводящая к растворению Mn^{+3} в электролите. Этот процесс в значительной степени определяется составом электролита и температурой;

— нестабильность структуры LiMn_2O_4 , связанная с переходом двухфазной структуры, образующейся при заряде (при напряжении выше 4 В), в более стабильную однофазную структуру (процесс связан с потерей MnO);

— электрохимическое разложение электролита при высоких анодных потенциалах, необходимых для обеспечения эффективного заряда LiMn_2O_4 .

Было показано [2], что устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в зависимости от номера цикла во многом определяется составом электролита, и, в частности, природой аниона литиевой соли. Такие соли лития, как LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, (LiTFSI) , $\text{LiCF}_3\text{SO}_3(\text{LiTf})$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{LiBOB})$ [3], являются электропроводной основой для жидких, гелевых и твердых полимерных электролитов ЛИА. К новому классу электролитных систем относятся ионные жидкости. Однако их достаточно высокая стоимость и относительно низкая электропроводность, особенно при невысоких температурах, создает трудности для практического применения.

В наших исследованиях [4] было показано, что растворы на основе сольватных и соль-сольватных систем могут быть использованы как электролиты ЛИА. Также авторы [5] показали возможность применения в качестве электролитов в литий-ионных источниках тока эквимольных комплексов TG (тетраглим) — соль LiTFSI в соотношении 1:1. Сольватные электролиты занимают промежуточное положение между разбавленными растворами и ионными расплавами, что позволяет сохранить в них преимущества солевых рас-

* Работа выполнена в соответствии с темой 0108U000093, утвержденной решением Бюро Отделения химии НАН Украины.

плавов (высокую термическую устойчивость) и жидких электролитов (высокую ионную проводимость при относительно низких температурах эксплуатации). Кроме того, системы глим—литиевая соль могут рассматриваться как модели для определения характеристик жидких и твердых полимерных электролитов литиевых батарей [6].

Учитывая значительный интерес исследователей к повышению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в процессе циклирования, а также для определения электрохимических характеристик сольватных электролитов при работе в паре с LiMn_2O_4 был проведен цикл гальваностатических исследований, позволивший установить взаимосвязь между составом электролитных систем глим—соль лития и электрохимическим поведением LiMn_2O_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для приготовления электролитов использовали следующие компоненты: литиевые соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ — LiTFSI (компания Fluka, 99 %); LiCF_3SO_3 — LiTf (компания Aldrich, 96 %); $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ — LiBOB синтезировали по методике, описанной нами в работе [8].

Растворителями служили линейные эфиры: 1,2-диметоксиэтан (MG, компания Fluka, 99.5 %); диэтиленгликоль диметилового эфира (DG anhydrous, компания Fluka, 99 %); тетраэтиленгликоль диметилового эфира (TG, компания Fluka, 98 %). В качестве активного электродного материала использовали шпинель $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированную твердофазным методом из смеси карбонатов марганца и лития [7]. Удельная емкость шпинели при циклировании в электролите на основе 1 М раствора LiClO_4 эквимольной смеси этиленкарбонат—диметилкарбонат составляла 110—115 мАч/г.

Катодные массы готовили, используя смесь $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, связующего (тефлон марки Ф42Л) и электропроводной добавки (карбонизированная сажа), взятых в соотношении 8:1:1. Масса активного вещества на поверхности катода составляла: при испытаниях в элементах дисковой конструкции (габарит 2016) — 6–7 мГ/см² и 2–3 мГ/см² — при испытаниях в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из литиевой фольги. Все электролиты и ячейки готовили в атмосфере сухих герметичных перчаточных боксов.

Для обеспечения гальваностатических исследований были использованы зарядно-разрядные устройства УЗР 0.03-10 (производства компании

Бустер, Санкт-Петербург, Россия).

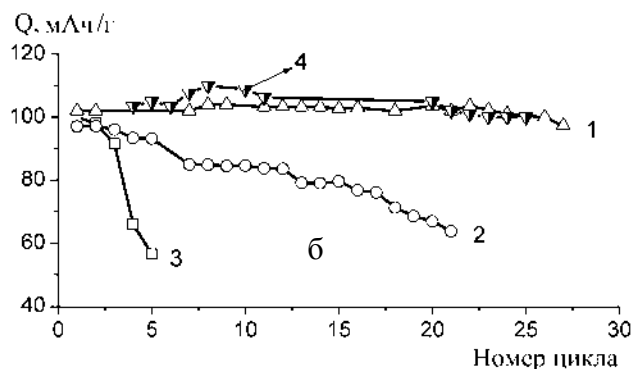
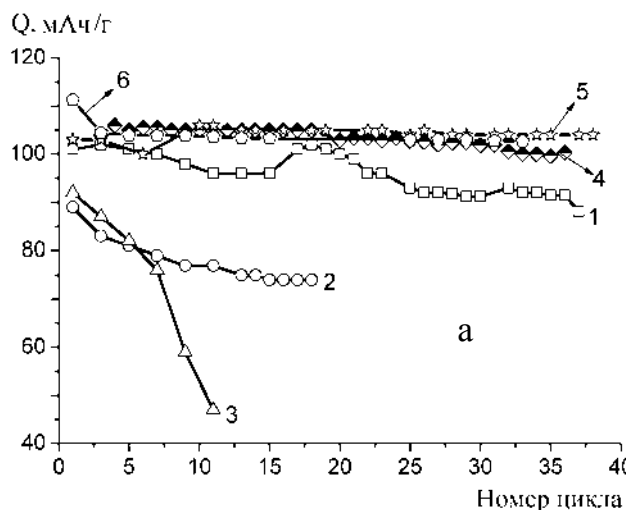
Импедансметр Z-2000 (производства компании Элинс, Черноголовка, Россия) был применен для определения удельной электропроводности растворов методом высокочастотного электродного импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Растворители на основе линейных эфиров (глимов), благодаря свойственной им высокой сольватирующей способности и относительно низкой вязкости, могут образовывать растворы с достаточно высокой электропроводностью. При этом в зависимости от природы глимового растворителя, концентрации и природы аниона литиевой соли возможно образование различных структур электролитов, характеризующихся наличием сольвато-разделенных пар, контактных ионных пар и агрегатов [6]. В электролитах, где образуются контактные ионные пары и агрегаты, в формировании сольватной оболочки принимают участие не только молекулы растворителя, но и анионы литиевой соли.

Электролитная система MG—LiTf была использована нами как модель для определения влияния концентрации соли лития на устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в процессе электрохимических превращений. Для смесей MG—LiTf характерно образование одного сольвата состава LiTf·2MG (температура плавления –3 °С). Следующая за сольватом эвтектика (температура плавления –9 °С) соответствует составу LiTf·1.5MG и образована сольватом и индивидуальной солью [6]. Раствор состава LiTf·3.5MG можно отнести к концентрированным жидким электролитам. Определенные значения удельной электропроводности составляли: LiTf·3.5MG — 3.8; LiTf·2MG — 2.23 и LiTf·1.5MG — 0.95 мСм·см^{–1}.

Результаты гальваностатического циклирования LiMn_2O_4 в перечисленных электролитах показаны на рисунке. В соответствии с представленными кривыми увеличение концентрации соли, несмотря на снижение удельной электропроводности, ведет к росту количества заряд-разрядных циклов, что свидетельствует о повышении электрохимической устойчивости электролита.

Для изучения влияния природы аниона литиевой соли, типа глимового растворителя на устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ -катода при циклировании были использованы следующие составы электролитов: LiTf·1.5MG, LiTf·2DG, Lilmid·2MG и LiBOB·2.3 DG. Значения удельной электропроводности растворов составляли: LiTf·2DG — 1.65, Lilmid·2MG



Изменение удельной емкости LiMn_2O_4 при циклировании в электролитах: 1 — LiTf-1.5MG ; 2 — LiTf-2MG ; 3 — LiTf-3.5MG ; 4 — LiTf-2DG ; 5 — LiImid-2MG ; 6 — LiBOB-2.3DG (а); 1 — LiBOB-2.3TG ; 2 — LiImid-TG ; 3 — LiTf-2TG ($t=25^\circ\text{C}$); 4 — LiBOB-2.3TG ($t=60^\circ\text{C}$) (б). Ток разряда равен току заряда (0.1 mA/cm^2). Интервал напряжений циклирования — 3–4.3 В.

— 3.08, LiBOB-2.3DG — $2.87 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Гальваностатические исследования были проведены с использованием трехэлектродных ячеек с объемом электролита 1.5 см^3 .

Зависимости изменения $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ от номера цикла в исследуемых электролитах представлены на рисунке. Стабильность $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в ряду $\text{LiTf-1.5MG} < \text{LiTf-2DG} < \text{LiImid-2MG} < \text{LiBOB-2.3DG}$ увеличивается. Это соответствует аналогичному росту термической устойчивости сольватов — $\text{LiTf-2MG} < \text{LiTf-2DG} < \text{LiIm-3MG} < \text{LiIm-2DG}$ [9]. Данные по фазовому состоянию систем глим— LiBOB и по устойчивости растворов на их основе в литературе крайне ограничены. Этим объясняется отсутствие составов глим— LiBOB в представленном ряду сольватов. Однако максимальная устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклировании была получена в электролите LiBOB-2.3DG (рисунок, а, кривая б). Известно [10], что в электролитах на основе LiBOB доля реакции диспропорционирования, которая является одной из причин деградации LiMn_2O_4 , уменьшается, с чем, в основном, и связывают более высокую электрохимическую устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$. По-видимому, такое специфическое влияние LiBOB сохраняется и в концентрированных растворах на основе глимовых растворителей.

Тетраглим — электрохимически и термически наиболее устойчивое соединение среди исследуемых линейных эфиров. С литиевыми солями TG образует концентрированные растворы с относительно высокой электропроводностью, сохраняющие жидкофазное состояние в достаточно широком интервале температур. Однако системы

на основе смесей TG —литиевая соль являются малоизученными составами и практически не используются в ЛИА. Тем не менее ввиду их высокой термической устойчивости и относительно высокой удельной электропроводности они представляют практический интерес. Электропроводность смесей TG —литиевая соль, определенная нами по результатам импедансной спектроскопии, составляет: LiTf-1.5TG — 0.63, LiIm-TG — 1.65 и для LiBOB-1.5TG — $0.75 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ (результаты получены при температуре 25°C).

Для испытаний в гальваностатическом режиме циклирования использовали элементы дисковой конструкции в габаритах 2016. В этом случае, в отличие от трехэлектродной ячейки, весь объем электролита сосредоточен в порах катода и сепаратора. Это, при наличии побочных электрохимических процессов, ведет к более быстрому расходу растворителя, вызванному процессами разложения. Результаты изменения $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ от номера цикла при гальваностатическом циклировании показаны на рисунке, б. Как и в случае с электролитами на основе сольватов или эвктических смесей, стабильность $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклировании определяется природой аниона литиевой соли и в ряду $\text{LiTf} < \text{LiImid} < \text{LiBOB}$ растет. Это позволяет сделать заключение о максимальной устойчивости $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ во всех типах используемых глимовых растворителей в смеси с LiBOB .

Гальваностатические испытания LiMn_2O_4 проведенные при температуре 60°C в электроли-

те LiBOB–1.5TG, також показали відсутність значительного зниження удельної ємкості, що свідчить про затримку або відсутності побічних електрохімічних і хімічних процесів, характерних для LiMn_2O_4 при температурах вище 30°C , в отличие от електролітів на основі інших літійових солей. Отримані нами результати і огляд наведених літературних даних дозволяють вважати, що електрохімічна стабільність електролітів на основі сумішей глимовий розчинитель—LiBOB пов'язана не тільки з складом електроліта, але також визначається специфічним впливом LiBOB.

ВИВОДИ. Исследована електрохімічна стійкість розчинів електролітів на основі сольватних і соль-сольватних розчинів літійової солі—глимовий розчинитель в парі з катодом на основі LiMn_2O_4 і літійовим анодом. Встановлено пряма залежність між стійкістю сольвати і стабільністю $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклюванні. Зміна удельної ємкості від номера циклу визначається концентрацією літійової солі, природою її аніона і типом глимового розчинителя. Встановлено, що розчини на основі тетраглима характеризуються більш високою електрохімічною і термічною стійкістю, а використання електролітів на основі LiBOB стабілізує процес циклювання LiMn_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Електрохімічні характеристики системи $\text{Li}-\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ досліджено в електролітах на основі розчинів літійових солей в лінійних ефірах (глимах). Використано електроліти, до складу яких входили: LiTf–1.5MG, LiTf–3.5MG, LiTf–2MG, LiTf–2DG, LiTFSI–2MG, LiBOB–2.3DG, LiTf–1.5TG, LiTFSI–TG, LiBOB–1.5TG. Методами гальваностатичного циклювання встановлено взаємозалежність між електрохімічною стабільністю $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ та стабільністю сольвати. Показано,

що електроліти з електропровідною домішкою біс(оксалато)борату літію здатні забезпечувати стабільне циклювання шпінельного катоду при кімнатних та підвищених (60°C) температурах.

SUMMARY. Electrochemical characteristics of the $\text{Li}-\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system have been investigated in electrolyte which include lithium salts and ethers (glymes). The electrolyte compositions contained at different lithium salts concentration and are based on next systems: LiTf–1.5MG, LiTf–3.5MG, LiTf–2MG, LiTf–2DG, LiTFSI–2MG, LiBOB–2.3DG, LiTf–1.5TG, LiTFSI–TG, LiBOB–1.5TG was study. It has been founded, that electrochemical stability of the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode during charge-discharge cycling, dependence from stability of the solvate solution and the better characteristics have been observed for electrolyte based on LiBOB.

1. Van Schalkwijk W.A., Scrosati B. Advances in Lithium-ion Batteries. -New-York: Kluwer Academ., 2002.
2. Morita M., Yamada O., Ishikawa M. // J. Power Sources. -1999. -**81–82**. -P. 425–429.
3. Sasaki Y. // The Electrochem. Soc. Japan. -2008. -**76**, № 1. -P. 2–15.
4. Потапенко О., Крамаренко А., Присяжний В. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 2. -С. 149–150.
5. Nakamura M., Kazue Y., Seki S. et al. 214th ECS Meeting, 12–17 October, 2008. -P. 742.
6. Henderson W.A. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 13177–13183.
7. Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Потапенко О.В., Андрійко О.О. // Доп. НАНУ. -2008. -№ 6. -С. 124–129.
8. Потапенко О.В., Діамант В.А., Глоба Н.І. Там же. -2009. -№ 10. -С. 150–154.
9. Крамаренко А.А., Сиренко В.И., Присяжний В.Д. Тр. 1 конф. Международ. ассоциации Интербат по литиевым аккумуляторам. -Киев, 8–10 декабря 1997.
10. Amine K., Liu J., Kang S., Belharouak I. et al. // J. Power Soc. -2004. -**129**. -P. 14–19.

Межведомственное отделение
электрохимической энергетики НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009

А.В. Савчук, Н.Х. Туманова, Н.И. Буряк

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РУТЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Исследовано электрохимическое поведение рутения в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида. Показано, что химическое растворение RuCl_3 в данных расплавах сопровождается образованием аммиачных комплексов Ru(III) , которые электроактивны и разряжаются в одну стадию необратимо до металла. При электрохимическом растворении металла наблюдается слабая пассивация электродов, также с образованием аммиачных комплексов. Стационарный электролиз карбамидного и ацетамидного расплавов приводит к осаждению металла в виде гальванического покрытия толщиной до 10–12,5 мкм на различных металлических подложках (Pt, Cu, Mo), с хорошей адгезией к основе.

ВВЕДЕНИЕ. Рутений относится к металлам платиновой группы, извлечение которых из руд или вторичного сырья связано со значительными технологическими трудностями. На протяжении многих лет технология получения чистого металла была основана на процессах цианистого выщелачивания, амальгамирования, использования агрессивных кислот и является многостадийным процессом извлечения, разделения и осаждения. Известно также, что осаждение благородных металлов можно осуществить при электролизе высокотемпературных расплавленных солей, что имеет ряд преимуществ, таких как отсутствие растворителя, возможность получать металлы электрохимическим методом, высокие скорости электродных процессов, но имеет также целый ряд недостатков, связанных с высокими температурами, гигроскопичностью, необходимостью использования инертной атмосферы, сложностью аппаратного оформления. В обзоре [1] приводятся результаты исследования электрохимического поведения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru в хлоридных расплавах состава K, Na, Cs / Cl, плавящихся при температуре 480 °C. Исследования показали стабильность хлоридных расплавов, содержащих CsCl в инертной атмосфере, в отличие от расплава Li, Na, K / Cl [2], в котором приблизительно при тех же температурах наблюдалось разложение хлоридов платиновых металлов, в отличие от расплава NaCN—KCN, который сам является нестабильным в интервале температур (500–600 °C) [3–5]. Тройная эвтектика KCl—NaCl—CsCl (30–24, 5–45,5 % мол.) была использована как растворитель, хлориды платиновых металлов получали непосредственно в расплаве хлорированием соответствующего метал-

ла или анодным растворением [1]. Из данного электролита электролизом были получены осадки всех металлов и некоторых сплавов в виде гальванических покрытий. Однако во всех случаях осадки имели дендритообразный характер, для наращивания определенной толщины покрытия процесс электролиза прерывали, полученные покрытия полировали либо электрохимическим, либо механическим способом, а затем снова проводили осаждение металла [6].

В работе [7] было высказано предположение, что дендритообразование при получении гальванических покрытий платиновыми металлами обусловлено тем, что процесс осаждения ведут при температурах, превышающих температуру рекристаллизации металла (~300 °C). Действительно, при использовании как растворителей низкотемпературных расплавов, в частности карбамида и ацетамида [8], основываясь на результатах исследования электрохимических свойств Pt, Pd, Rh, Ir, были разработаны способы получения гальванических мелкокристаллических осадков макро- и наноструктуры.

Целью данной работы является определение возможности использования низкотемпературных расплавов на основе карбамида и ацетамида для исследования электрохимических свойств Ru и получения гальванических покрытий в виде мелкокристаллических осадков.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Электрохимическое поведение рутения в карбамид-хлоридном и ацетамид-хлоридном расплавах изучали методом циклической вольтамперометрии, с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 с задающим программатором ПР-8 в широком интервале скоростей нало-

жения напряжения от $1 \cdot 10^{-2}$ до 1 В/с. Зависимость тока от потенциала регистрировали на двухкоординатном самописце Н30712.

Исследования осуществляли в кварцевой электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме. Конструкция ячейки предусматривала возможность проведения экспериментов как на воздухе, так и в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовали платину или платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием с рабочей поверхностью $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, вспомогательным электродом была платиновая пластинка ($3.12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$), электродом сравнения — полужелатин Ag/Ag⁺.

Ионы рутения вводили в исследуемый расплав, добавляя RuCl₃. Предварительно компоненты растворителей — карбамид, ацетамид и NH₄Cl, а также соль RuCl₃ высушивали в вакууме при 70—80 °С.

Состав и структуру комплексных соединений рутения, образовавшихся либо при введении солей извне, либо в процессе анодного растворения металла определяли методом электронной спектроскопии на приборе Specord UV-VIS. Быстроохлажденные расплавы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе Specord-80. Для экспериментальных исследований использовали эвтектические расплавы карбамид—NH₄Cl (16.8 % мол.) и ацетамид—NH₄Cl (22.3 % мол.).

Морфологию и структуру полученных осадков исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа GEOL-JSM-6490LV. Состав осажденных гальванопокрытий определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Хорошая растворимость RuCl₃ в карбамид-хлоридном расплаве позволила обеспечить необходимую концентрацию ионов металла ($2, 3.5, 5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³) путем химического растворения соли. В результате спектроскопических исследований (ЭСП) были зафиксированы полосы переноса заряда, которые характеризуются максимумами при 30000 и 28000 см⁻¹, что соответствует образованию аммиачных комплексов Ru(III). Но из-за большого сродства рутения к кислороду даже в условиях проведения эксперимента в атмосфере аргона на спектрограмме присутствует также сигнал при 16850 см⁻¹, отражающий наличие связи металла с кислородом (рис. 1). На ИК-спектре охлажденного

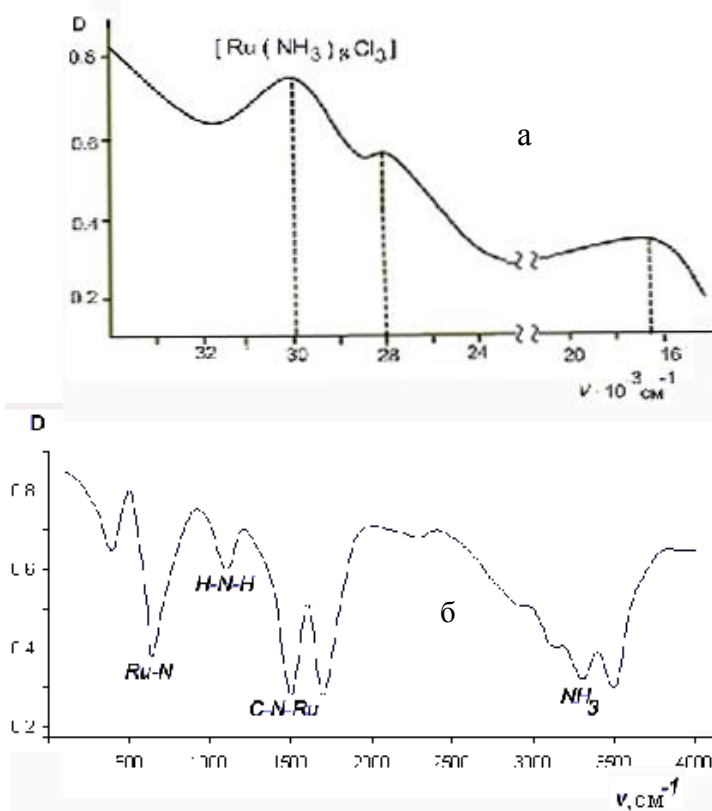


Рис. 1. ЭСП (а) и ИК (б) спектры, снятые при химическом растворении соли RuCl₃ в карбамид-хлоридном расплаве.

расплава зафиксированы частоты колебаний, отражающие связь Ru—NH₃ при: 3300 см⁻¹ — ν_{ас} (NH₃); 1620 см⁻¹ — ν_{ас} (H—N—H); 1400 см⁻¹ — ν_{ас} (C—N—Ru); 550 см⁻¹ и 480 см⁻¹ — ν (Ru—N) (рис. 1).

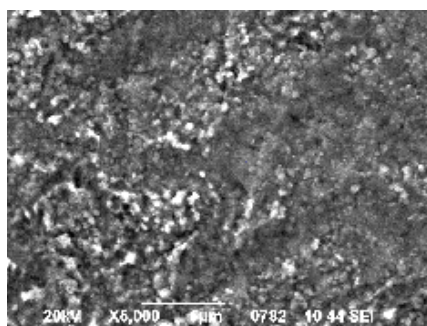
Таким образом, в карбамид-хлоридном расплаве, исходя из экспериментальных данных и сравнения их с литературными [9, 10] было установлено образование комплекса [Ru(NH₃)₆Cl₃].

Данный комплекс является электроактивным, на катодной ветви циклограммы фиксируется процесс восстановления ионов рутения. Высота катодного пика восстановления Ru(III) прямо пропорциональна концентрации вводимой добавки ($2, 3.5, 5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³), потенциал восстановления составляет 0.5 В в области отрицательных значений потенциала.

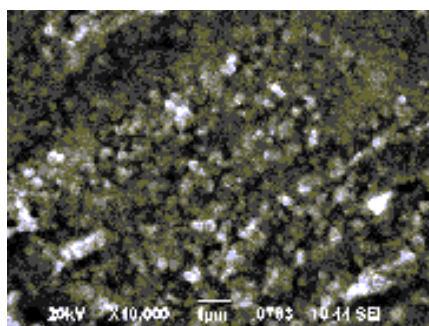
Расчет кривых для определения обратимости процесса (по разнице потенциалов пика и полупика) [11] отражает необратимость процесса разряда ионов, электрохимический коэффициент α_{nα} = 1.04. Из уравнения Рендлса—Шевчика для необратимых, нестационарных электродных процес-

сов был рассчитан коэффициент диффузии рутения, величина которого составляет $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Стационарный электролиз при потенциале катодного пика приводит к образованию на поверхности инертной основы (Pt, Cu, Mo) гальванического покрытия. Рентгенофазовый анализ катодного осадка, полученного после трехчасового электролиза, подтвердил, что покрытие является чистым рутением. Толщина покрытия составляет 8 мкм, однако, варьируя время электролиза, силу тока, а также используя органические ПАВ, можно не только увеличить толщину покрытия до 12.5 мкм, но и улучшить качество покрытия (получить полублеск). С помощью просвечивающего микроскопа GEOL-JSM-6490LV были сделаны микрофотографии покрытий (рис. 2). Покрытие равномерное, хорошо сцепленное с подложкой, светло-серое, мелкокристаллическое, полублестящее. Размер частиц находится в пределах 100—200 нм.



а



б

Рис. 2. Микрофотография рутениевого покрытия из карбамид-хлоридного расплава (GEOL-JSM-6490LV).

Для изучения механизма анодного процесса осаждали рутениевое покрытие на платиновом электроде. Процесс вели в течение 3 ч при скорости осаждения $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мин}$. Используя платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием как анод, была снята полная циклограмма, на которой в анодной области потенциалов отражено электрохимическое растворение металла, затрудненное пассивацией. На катодной ветви циклограммы наблюдался катодный процесс при тех же значениях отрицательного потенциала, что и при съемке кривой в условиях, когда ионы рутения вводили в расплав извне, в виде RuCl_3 (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные показывают, что низкотемпературный карбамид-хлоридный расплав может быть использован как электролит для исследования электрохимических

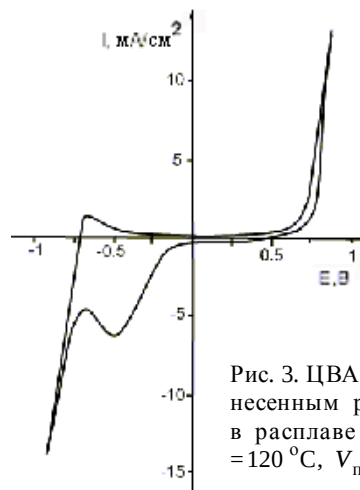


Рис. 3. ЦВА платинового анода с нанесенным рутениевым покрытием в расплаве карбамид— NH_4Cl . $T = 120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, $E_{\text{ср}} = \text{Ag}/\text{Ag}^+$.

свойств рутения, а также для получения мелкокристаллических гальванических покрытий на различных металлических основах.

Хлорид рутения вводили в расплав ацетамид— NH_4Cl в количествах 1, 3, $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$. Методами спектроскопических исследований (ЭСП и ИК) было установлено, что в ацетамид-хлоридном расплаве, как и в карбамид-хлоридном, образуется аммиачный комплекс типа $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ (рис. 4), который является электроактивным, и процесс восстановления Ru(III) наблюдался при катодной поляризации плати-

нового электрода при потенциале -0.27 В .

Анализ полученных данных свидетельствует о диффузионности (зависимость ток—концентрация RuCl_3 прямолинейна, исходит из начала координат) и необратимости процесса ($E_{\text{p}2} - E_{\text{p}} \neq 2.2 \text{ RT}/nF$) при $\alpha n_{\alpha} = 0.85$. Рассчитан коэффициент диффузии по уравнению Рендлса—Шевчика, который составляет $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Восстановление ионов рутения происходит в одну стадию, необратимо до металла (рентгенофазовый анализ осадка), который осаждали электролизом при потенциале катодного пика. При скорости осаждения $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ г/мин}$ в течение трех часов было получено гальваническое покрытие Ru (на Pt и Cu) толщиной до 10 мкм, с размером частиц 100 мкм (рис. 5).

Платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием был использован как анод, для

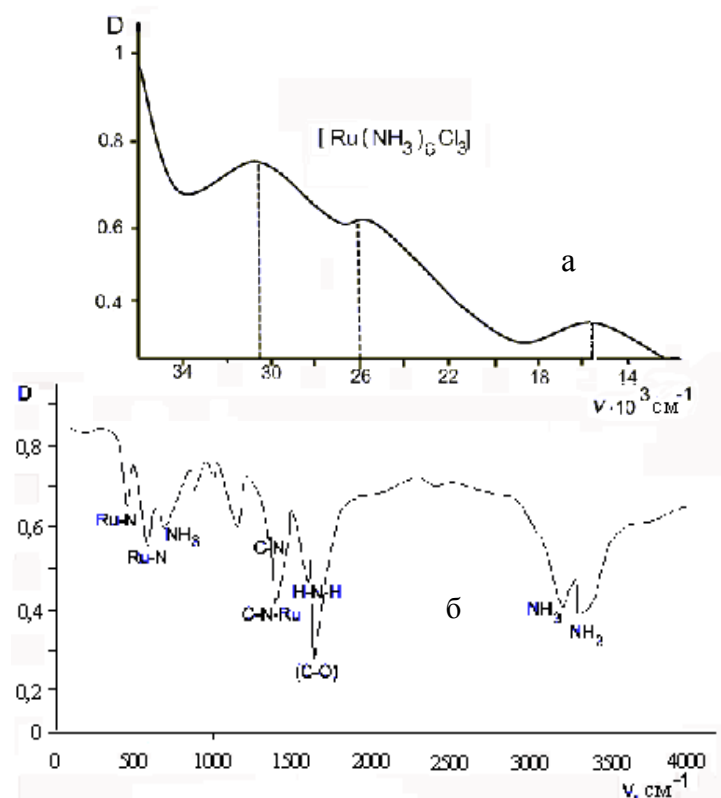
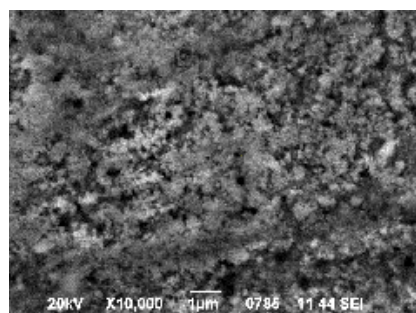
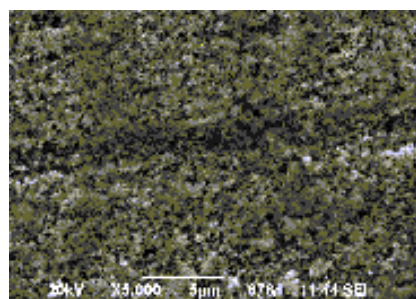


Рис. 4. ЭСП (а) и ИК (б) спектры, снятые при химическом растворении соли RuCl_3 в ацетамид-хлоридном расплаве.



а



б

Рис. 5. Микрофотография рутениевого покрытия из ацетамид-хлоридного расплава (GEOL-JSM-6490LV).

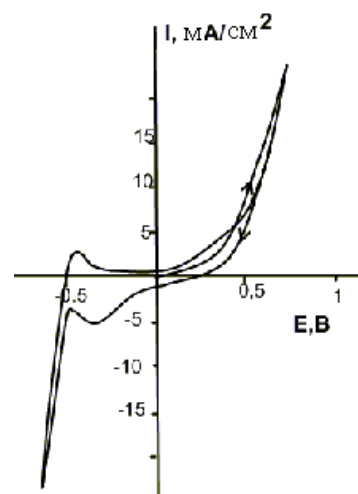


Рис. 6. ЦВА платинового анода с нанесенным рутениевым покрытием в расплаве ацетамид— NH_4Cl . $T=100^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$, $E_{\text{ср}}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$.

снятия циклограммы рутениевого электрода в расплаве ацетамид— NH_4Cl и для изучения механизма анодного растворения металла. Процесс анодного растворения рутения был замедлен слабой пассивацией (рис. 6). По-видимому, пассивационный участок отражает наличие оксидной пленки и дальнейшее растворение металла протекает через нее. Параметры катодного процесса разряда ионов $\text{Ru}(\text{III})$, образовавшихся в расплаве после анодного растворения металла, идентичны параметрам разряда ионов $\text{Ru}(\text{III})$, введенных в расплав извне в виде соли.

ВЫВОДЫ. Таким образом, ацетамид-хлоридный расплав так же, как и карбамид-хлоридный, может быть использован для изучения механизма и кинетики электрохимического растворения рутения, комплексообразования образовавшихся ионов с компонентами расплава и катодного восстановления комплексных ионов Ru на различных металлических основах. Процесс восстановления ионов $\text{Ru}(\text{III})$ в обоих расплавах происходит необратимо, в одну стадию, до металла. Коэффициенты диффузии находятся в пределах $2\text{—}2.9\cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{с}$, причем в карбамид-хлоридном расплаве они выше, чем в ацетамидном. При продолжительном электролизе можно осадить гальваническое покрытие толщиной $8\text{—}13\text{ мкм}$. Покрытия мелкокристаллические, с размером отдельных частиц приблизительно $100\text{—}200\text{ нм}$, с хорошей адгезией к основе (Pt , Cu , Mo), полублестящи.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку рутенію в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду. Показано, що при хімічному розчиненні RuCl_3 у даних розплавах утворюються аміачні комплекси Ru(III) , які є електроактивними та відновлюються в одну стадію до металу. Під час електрохімічного розчинення металу спостерігається незначна пасивація електрода також з утворенням аміачних комплексів. Після стаціонарного електролізу карбамідного та ацетамідного розплавів було одержано гальванічне покриття товщиною 10—12.5 мкм на металічних підложках (Pt, Cu, Mo) з розміром часточок 100—200 нм, добре зчеплене з основою.

SUMMARY. It has been shown that low-temperature melts: carbamide— NH_4Cl (120 °C), acetamide— NH_4Cl (80 °C), can be used to study the electrochemical behavior of ruthenium. The mechanism and kinetics of electrode processes have been determined, passivation of electrodes and complex formation of metal ions with melt constituents have been established. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of Ru is formed on Pt surface, the thickness of layer is about 8 mkm, the size of particulars is nearly 100—200 nm.

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

1. *Saltykova N.A.* // J. Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1–2. -P. 201—208.
2. *Atkinson R.N.* // Trans. Farad. Soc. -1930. -**26**, № 8. -P. 490—496.
3. *Rhoda R.N.* // Plating. -1962. -**49**, № 1. -P. 69—71.
4. *Smith G.R., Kenahan C.B., Andrew R.L., Shlain D.* // Ibid. -1969. -**56**, № 7. -P. 805—809.
5. *Schlain D., McCawley F.X., Smith G.R.* // Platinum Metals Rev. -1977. -**21**, № 2. -P. 38—42.
6. *Физический энциклопедический словарь.* -М.: Совет. энциклопедия, 1945. -Т. 4.
7. *Туманова Н.Х., Богданович Л.В., Зеленкевич А.Б., Митронюк Г.И.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 3. -С. 33—37.
8. *Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Савчук А.В.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Хімія. -2008. -Вип. 399—400. -С. 52—54.
9. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
10. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

Поступила 03.12.2009

УДК 543.422:(546.681+546.682)

С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГАЛІЮ ТА ІНДІЮ

Вивчено вплив різних факторів на утворення та екстракцію йонних асоціатів галію (III) та індію (III) з натрієвими солями ацилгідразонів пірвиноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3Н-індолінію. Показано можливість екстракційно-фотометричного визначення галію та індію з використанням досліджуваних екстракційних систем. Розроблено методики знаходження галію та індію в складних халькогенідах.

ВСТУП. Внаслідок особливих фізико-хімічних властивостей сполуки галію та індію досить широко застосовуються в різноманітних галузях техніки. Зміна вмісту галію та індію в об'єктах, зокрема в сплавах, значно впливає на їх фізико-механічні та інші властивості, тому контроль вмісту галію та індію в технічних об'єктах є актуальним.

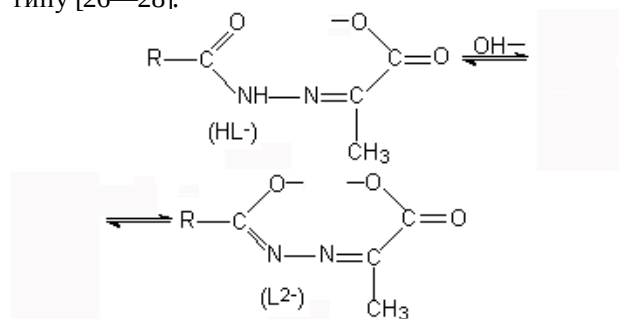
Для визначення сполук галію та індію використовують різні методи аналізу, в тому числі електрохімічні, атомно-абсорбційної спектроскопії, спектрофотометричні та інші [1—10]. Особливе місце в аналітичній хімії цих елементів відіграють спектрофотометричні методи із застосуванням органічних реагентів. При визначенні галію використовують основні барвники [11—14], похідні флуорону [15—17] та інші [18—21], для індію — аналогічні органічні реагенти [22—25]. Жоден із аналітичних реагентів не є специфічним до йонів галію (III) та індію (III), тому пошук нових аналітичних форм є актуальним.

Метою даної роботи є вивчення процесів утворення та екстракції йонних асоціатів Ga(III) та In(III) з натрієвими солями ацилгідразонів пірвиноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3Н-індолінію, і на основі цих досліджень розробка методик екстракційно-фотометричного визначення галію та індію.

У роботах [26—28] нами було показано, що натрієві солі ацилгідразонів пірвиноградної кислоти є ефективними реагентами для екстракційно-фотометричного визначення йонів алюмінію (III), хрому (III), родію (III) та іридію (III) у вигляді їх йонних асоціатів (ЙА) з ціаніновими барвниками, а в роботах [29, 30] представлено використання цих реагентів як модифікаторів матри-

ці в атомно-абсорбційній спектроскопії. Лише один із реагентів цього класу, а саме бензоїлгідрозон пірвиноградної кислоти, частково досліджений як реагент для екстракційно-фотометричного визначення галію [31].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Натрієві солі ацилгідразонів пірвиноградної кислоти одержані шляхом конденсації відповідних гідразидів карбонових кислот з натрієм пірвинограднокислим за загальною методикою [32]. Ці реагенти в розчинах можуть перебувати у вигляді двох таутомерних форм, за рахунок чого з йонами металів утворюють комплекси різного типу [26—28]:

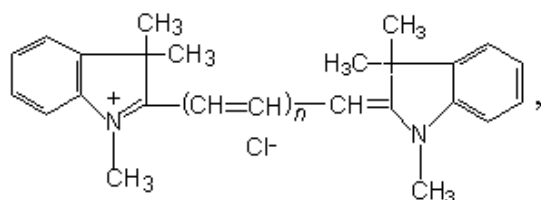


Попередні дослідження показали, що натрієві солі ацилгідразонів пірвиноградної кислоти (аліфатичних кислот та ізонікотинової кислоти) не мають практичного застосування внаслідок малого ступеня вилучення ЙА галію (III) та індію (III). Це пов'язано, очевидно, із значною гідрофільністю як самих реагентів, так і їх комплексів з досліджуваними металами. Тому нами в даній роботі використані лише натрієві солі бензоїлгідрозону пірвиноградної кислоти (БГ-ПВNa), 4-нітробензоїлгідрозону пірвиноградної кислоти (4-НГПВNa) та 3-нітробензоїлгід-

разону піровиноградної кислоти (3-НГПВNa).

Стандартні водні розчини реагентів (0.01 М) готували розчиненням їх точної наважки, а розчини менших концентрацій — відповідним розведенням вихідного.

Досліджували симетричні ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолінію, загальної формули:



де $n=1$ — хлорид 1,3,3-триметил-2-[(E)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3Н-індолю (ДІК, комерційна назва реагенту — астрафлорсин FF); $n=2$ — хлорид 1,3,3-триметил-2-[(1E,3E)-5-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1,3-пентадієніл]-3Н-індолю (ДІДК).

У роботі застосовували комерційні препарати барвників — водні (для ДІК) та водно-етанольні (для ДІДК) 0.001 М розчини, які одержані шляхом розчинення їх точної наважки.

Вихідні стандартні розчини йонів галію (III) та індію (III) (0.1 М) готували розчиненням точної наважки високочистих металів (марки В-4) у розведеній сульфатній кислоті, розчини менших концентрацій (0.001–0.0001 М) — відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням.

Використовували спектрофотометр Specord М-40, фотоелектроколориметр КФК-3, рН-метр ОР-211/1. ІЧ-спектри поглинання реєстрували на Specord IR-75, спектри ПМР — на приладі Varian VXR-300, внутрішній стандарт — ТМС. Усі реагенти мали кваліфікацію не нижче ч.д.а.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА галію та індію з даними реагентами вивчено вплив різних факторів (кислотність середовища, концентрація реагуючих речовин, природа екстрагенту, тривалість екстракції тощо) на ефективність вилучення ЙА металів.

Як приклад на рис. 1 показано вплив кислотності водного середовища (створюваного 1 М ацетатним буферним розчином) на оптичну густину толуенних екстрактів ЙА галію та індію з ДІК та БГПВNa. З наведеного рисунку видно, що утворення та екстракція толуеном ЙА металів з дос-

ліджуваними реагентами проходить у межах рН 6.2—7.5 для Ga(III) та 6.5—7.5 — для In(III). Початок екстракції пояснюється таутомерією ліганду (перехід в α -оксиазинну форму — L^{2-}) з утворенням комплексів металів типу $[MeL_2]$, які з катіоном барвника утворюють йонні асоціати [27]. Падіння оптичної густини екстрактів у слаболужному середовищі зумовлено, очевидно, гідролізом комплексів металів. Подібні залежності одержані і для інших екстракційних систем. Результати дослідження представлені в табл. 1.

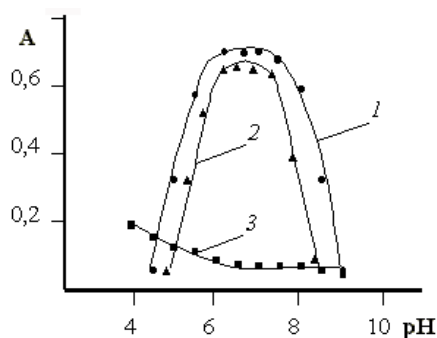


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на оптичну густину толуенних екстрактів ЙА металів з БГПВNa та ДІК: 1 — Ga(III); 2 — In(III); 3 — контроль. $C_{Ga(III)} = C_{In(III)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{БГПВNa} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ДІК} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{ДМФА} = 4$ % об.; $\lambda = 560$ нм; $l = 0.3$ см.

З рис. 1 також видно, що оптична густина екстракту контрольного дослід (фону) є досить високою, що зумовлено вилученням асоціату аніону ліганду (HL^-) з катіоном барвника. При використанні реагентів 4-НГПВNa та 3-НГПВNa оптична густина екстрактів контрольних дослідів є ще більшою, внаслідок зростання гідрофобності цих реагентів. Тому для пригнічення екстракції фону [26, 27] вивчено вплив диметилформаміду (ДМФА) на поведінку екстракційних систем йон металу—гідрозон—барвник. Показано, що введення в екстракційну систему ДМФА як водорозчинної донорно-активної добавки приводить до пригнічення екстракції фону (незв'язаних у комплекс гідрозонів з барвниками), тоді як ступінь вилучення ЙА металів з даними реагентами змінюється незначно і проходить процес їх пересольватації [33]. Результати представлені в табл. 1.

Як приклад на рис. 2 представлено залежність оптичної густини толуенних екстрактів ЙА галію з реагентами БГПВNa, 4-НГПВNa і 3-НГПВNa та барвником ДІК від концентрації ДМФА. Видно, що оптимальна концентрація ДМФА для

Т а б л и ц я 1

Умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики йонних асоціатів галію (ІІІ) та індію (ІІІ) з натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти та симетричними ціаніновими барвниками ($n=6$, $P=0.95$)

Йонний асоціат	pH _{опт}	ε·10 ⁻⁵	C _{ДМФА, об.} , %	λ _{max} , нм	МВВ	ГГ	R, %
					мг/дм ³		
[Ga(БГПВ) ₂]-ДІК ⁺	6.2—7.5	1.03 ± 0.03	4—6	561	0.016	до 10.5	89.7
[Ga(БГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	6.2—7.3	1.17 ± 0.04	4—6	676	0.023	до 7.0	86.5
[Ga(4-НГПВ) ₂]-ДІК ⁺	4.8—9.5	1.32 ± 0.03	8—12	561	0.009	до 10.5	98.9
[Ga(4- НГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	5.0—9.0	1.61 ± 0.05	10—12	676	0.021	до 7.0	96.7
[Ga(3-НГПВ) ₂]-ДІК ⁺	6.0—7.8	1.23 ± 0.03	14—16	561	0.012	до 10.5	97.4
[Ga(3- НГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	6.0—7.5	1.40 ± 0.04	14—16	676	0.023	до 7.0	95.1
[In(БГПВ) ₂]-ДІК ⁺	6.5—7.5	0.97 ± 0.03	4—6	561	0.025	до 9.2	88.6
[In(БГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	6.5—7.3	1.05 ± 0.04	4—6	676	0.033	до 6.9	85.4
[In(4-НГПВ) ₂]-ДІК ⁺	5.1—9.1	1.24 ± 0.03	8—12	561	0.016	до 11.5	97.1
[In(4-НГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	5.3—8.8	1.49 ± 0.05	10—12	676	0.029	до 9.2	95.3
[In(3-НГПВ) ₂]-ДІК ⁺	6.2—7.5	1.17 ± 0.03	14—16	561	0.021	до 10.3	96.1
[In(3-НГПВ) ₂]-ДІДК ⁺	6.2—7.3	1.28 ± 0.04	14—16	676	0.031	до 9.2	93.6

П р и м і т к и. Екстрагент — толуен; ГГ — межі лінійності калібрувального графіку; МВВ — межа визначуваних вмістів (за 3S-критерієм); R — ступінь вилучення толуеном ЙА металу.

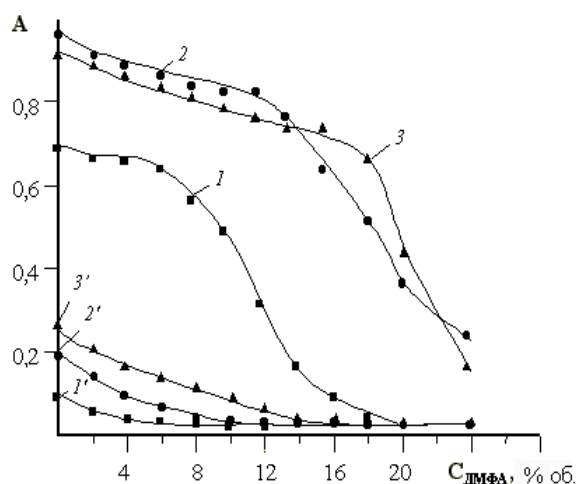


Рис. 2. Вплив концентрації ДМФА на ефективність вилучення толуеном ЙА галію з ДІК та натрієвими солями ацилгідрозонів пірвіноградної кислоти: 1 — з БГПВNa; 2 — з 4-НГПВNa; 3 — з 3-НГПВNa; 1'–3' — відповідні контрольні дослід. $C_{\text{Ga(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{ДІК}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 560$ нм; $l = 0.3$ см.

системи Ga—БГПВNa—ДІК складає 4–6, для Ga—(4-НГПВNa)—ДІК — 8–12, для Ga—(3-НГПВNa)—ДІК — 14–16 % об.

Вивчення впливу концентрації реагентів на вилучення ЙА галію та індію з досліджуваними реагентами показало, що для ефективного зв'язування йонів металів у комплекс достатньо 4-кратного молярного надлишку гідрозонів, а для кількісного вилучення ЙА металів необхідний 3-кратний молярний надлишок ДІК та 7-кратний молярний надлишок ДІДК по відношенню до концентрації металів.

Як екстрагенти досліджені бензен та його гомологи, естери ацетатної кислоти тощо. Найбільш ефективними виявилися бензен і толуен, тому в подальших дослідженнях застосовували толуен з огляду на його меншу токсичність [34]. Рівновага екстракційних процесів при використанні толуену досягається протягом 40–60 с для систем з використанням барвника ДІК та 80–120 с — при застосуванні ДІДК.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ЙА металів з досліджуваними реагентами записані спектри світлопоглинання їх толуенних екстрактів, побудовані калібрувальні графіки для визначення металів і розраховані хіміко-аналітичні характеристики цих йонних асоціатів. Методом повторної екстракції та аналізом екстракту і рафінату визначені ступені вилучення металів

у вигляді їх ЙА. Результати дослідження представлені в табл. 1.

Вибірковість реакцій утворення та екстракції ЙА галію та індію з даними реагентами є однаковою. Аналогічні ЙА з цими реагентами, крім Ga(III) та In(III), утворюють Al(III), Tl(III), Fe(II, III) та за певних умов активації — йони Mn(III), Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III). Визначенню галію та індію з використанням досліджуваних екстракційних систем заважають значні кількості деяких 3d-металів, зокрема Cu(II), які зв'язують ліганди в стійкий комплекс.

Усунути вплив 500-кратних кількостей Al(III) та Fe(II,III) можна додаванням фторид-йонів, а протидіяти впливу Tl(III) або взаємному впливу Ga(III) та In(III) неможливо. Тому екстракційно-фотометричне визначення галію можливе лише, якщо в досліджуваній пробі немає індію і талію (або їх відділили на ранніх стадіях аналізу), а індію — за умови відсутності галію і талію.

З даних табл. 1 видно, що найкращі хіміко-аналітичні характеристики за величиною *R* мають екстракційні системи Ga(In)—(4-НГПВNa)—ДІК, і визначення металів можливе в слабкокислому середовищі. Тому саме на основі цих екстракційних систем розроблені методики екстракційно-фотометричного визначення галію та індію.

Методами зсуву рівноваг, ізомоларних серій, молярних відношень та методом Асмуса [35] встановлено мольне співвідношення компонентів ЙА металів з досліджуваними реагентами Ga(In) : L : (ДІК, ДІДК), яке складає 1:2:1 незалежно від природи йона металу, гідразону та ціанінового барвника. З толуєних екстрактів були виділені ЙА металів у твердому стані, проведений елементний аналіз (на метал та нітроген), записані ІЧ-спектри поглинання та ПМР-спектри. Результати елементного аналізу підтверджують мольне відношення реагуючих компонентів у досліджуваних ЙА, а дані ІЧ- і ПМР-спектроскопії підтверджують α -оксизинну та таутомерну форму лігандів (L^{2-}) у складі ЙА металів (відсутність валентних коливань NH-групи в ІЧ-спектрі та сигналу амідного протону в ПМР-спектрі).

На основі проведених досліджень нами розроблені та апробовані методики екстракційно-фотометричного визначення галію та індію в складних халькогенідах. Результати представлені в табл. 2.

Пропоновані методики характеризуються простотою виконання та мають задовільні метрологічні характеристики, вони є експресними, що

Т а б л и ц я 2

Результати визначення галію та індію (мг/дм³) у складних халькогенідах ($n=6$, $P=0.95$)

Зразок *	Розра- ховано	Введено	Знайдено	Знайдено за [13], [36]**
Ga				
AgGaS ₂	5.77	—	5.64 ± 0.16	5.59 ± 0.23
		2.00	7.81 ± 0.19	7.71 ± 0.27
PbGa ₂ S ₄	5.87	—	5.93 ± 0.15	5.81 ± 0.21
		2.00	7.79 ± 0.21	7.93 ± 0.31
CdGa ₂ S ₄	7.34	—	7.26 ± 0.20	7.42 ± 0.30
		2.00	9.41 ± 0.22	9.23 ± 0.33
In				
CuInP ₂ Se ₆	6.40	—	6.34 ± 0.18	6.27 ± 0.26
		2.00	8.47 ± 0.21	8.36 ± 0.29
AgInP ₂ Se ₆	6.05	—	6.11 ± 0.16	6.18 ± 0.25
		2.00	8.01 ± 0.19	8.09 ± 0.29
CuInP ₂ S ₆	5.31	—	5.23 ± 0.15	5.18 ± 0.20
		2.00	7.39 ± 0.19	7.21 ± 0.26
AgInP ₂ S ₆	9.63	—	9.69 ± 0.24	9.55 ± 0.34
		1.00	10.55 ± 0.25	10.47 ± 0.35

* Наважка зразку складає 0.0100—0.0300 г; ** Ga визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії [13], In — полярографічним методом [36].

дозволяє їх рекомендувати для оперативного контролю технічних об'єктів.

Наважку зразка (0.0100—0.0300 г) розчиняли при повільному нагріванні сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Після її розчинення утворені розчини випарювали до “мокрих солей”, охолоджували бідистильованою водою і кількісно переносили в мірну колбу на 500.0 см³. Об'єм розчину доводили до мітки бідистильованою водою. Якщо досліджувався монокристал, де маса наважки складала 1–5 мг, обирали мірну колбу на 50.0 см³.

Аліквоту об'ємом 5.0 см³ переносили в ділільну лійку, додавали 0.5 см³ водного розчину 4-НГПВNa (0.01 М), 0.5 см³ водного розчину ДІК та перемішували. Додавали 1.0 см³ ДМФА і до об'єму 10.0 см³ доводили буферним розчином з рН 6.0—6.5. Приливали 5.0 см³ толуєну та екстрагували протягом 60 с. Після розшарування фаз екстракт відділяли, за необхідності центрифугували та вимірювали оптичну густину екстракту при 561 нм у кюветах з товщиною шару 0.5—1.0 см відносно екстракту контрольного досліду. Вміст

галію знаходили за градувальним графіком або методом добавок. Індій визначали аналогічно.

При наявності в досліджуваному зразку алюмінію або феруму до аналізованого розчину додавали 0.5 см³ насиченого розчину NaF (перед добавкою розчину ДІК).

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние различных факторов на образование и экстракцию ионных ассоциатов галлия (III) и индия (III) с натриевыми солями ацилгидразонов пировиноградной кислоты и симметричными цианиновыми красителями, производными 1,3,3-триметил-3Н-индолия. Показана возможность экстракционно-фотометрического определения галлия и индия с использованием исследуемых экстракционных систем. Разработаны методики определения галлия и индия в сложных халькогенидах.

SUMMARY. The different factors have been studied for effect on formation and extraction of ionic associations of gallium (III) and indium (III) with sodium salts acylhydrazones purvic acid and symmetrical cyanine dyes, derived 1,3,3-thrimethyl-3H-indolinium. A possibility of extractive-photometric determination of gallium and indium with application of studied extractive system is has showed. A procedure for determination of gallium and indium in complex khalkogenides has been developed.

1. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. -М.: Наука, 1968.
2. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. -М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Бусев А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. -М.: Химия, 1978.
4. Шевчук И.А., Алмасова А.С., Дмитрук Н.П., Засядько С.В. // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 7. -С. 51—55.
5. Gong Qi, Xiang-xin, Wei Xiao-ling et al. // Spectroscopy and Spectral Analysis. -2006. -№ 6. -Р. 1162—1166.
6. Huang Zhen-Zhong, Wu Xin-Xin, Chen Shou-Hui et al. // Chinese J. Spectroscopy Laboratory. -2006. -№ 5. -Р. 966—968.
7. Малютин Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. -М.: Металлургия, 1988.
8. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. -М.: Мир, 1980.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
10. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. -М.: Наука, 1970.
11. Zhou L., Zhang J., Wang D. // Chinese J. Spectroscopy Laboratory. -2003. -№ 2. -Р. 241—243.

12. Базель Я.Р., Киш П.П., Шевчук Л.И. // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 8. -С. 1520—1524.
13. ГОСТ 14657.11-96. Боксит. Методы определения оксида галлия. -Введен в действие с 01.01.99 г.
14. ГОСТ 14048.16-80. Концентраты цинковые. Метод определения галлия. -Введен в действие с 01.07.81 г.
15. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М. и др. // Журн. аналит. химии. -2006. -**61**, № 6. -С. 614—619.
16. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Митронов А.Н. // Сб. статей по материалам 1 Всерос. научн. конф. "Химико-аналитические проблемы Центрального региона России". -Орел, 2003. -Т. 1. -С. 59—61.
17. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М. и др. // Тез. докл. Всерос. конф. по аналитической химии "Аналитика России". -М., 2004. -С. 349.
18. Нагиев Х.Д., Кулиева Ф.В., Гамбаров Д.Г. // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**, № 8. -С. 811—813.
19. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Журн. хим. пробл. -2005. -№ 1. -С. 17—19.
20. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2006. -№ 3. -С. 24—27.
21. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Вестн. Бакин. ун-та. Сер. естеств. наук. -2005. -№ 2. -С. 32—38.
22. Цыганок Л.П., Вакулич А.Н., Соколова О.В. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 1—2. -С. 44—46.
23. Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Кулиева Ф.В., Аюбова А.М. // Завод. лаборатория. -2007. -**73**, № 3. -С. 18—20.
24. Peng Cui-hong, Xi Chang-sheng, Long Lai-shou, Zeng Mao-hua // J. Instrument. Anal. -2004. -№ 4. -Р. 101—103.
25. Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. // Завод. лаборатория. -2006. -**72**, № 5. -С. 17—19.
26. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Химия и технол. воды. -1996. -**18**, № 5. -С. 486—491.
27. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. // Там же. -1997. -**19**, № 1. -С. 14—18.
28. Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 10. -С. 1030—1035.
29. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. // Химия и технол. воды. -2004. -**26**, № 6. -С. 567—573.
30. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 51—54.
31. Чундак С.Ю., Боркова С.Г., Сухарев С.М. // Тези доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії. -Київ, 1995. -С. 76.
32. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
33. Студеняк Я.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 1994.
34. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. -М.: Химия, 1991.
35. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
36. ГОСТ 14048.17-77. Концентраты цинковые. Метод определения индия. -Введен в действие с 01.07.78 г.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИАЗЕНУ 3,5-ДИХЛОРАНІЛІНУ

Вивчено оптимальні умови виходу триазену — процесу реакції 3,5-дихлораніліну (3,5-ДХА) з 4-нітрофеніл-діазоній катіоном. Методом ІЧ- та електронної спектроскопії визначено структуру триазену та його кислот-но-основні (pK_a) і спектрофотометричні характеристики. Співставленням електронних спектрів поглинання молекулярної (НА) та аніонної (A^-) форм триазену показано, що співвідношення між ними різко відрізняю-ться і відповідно мають значення $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$, $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·дм 3 . За результатами зміни поглинання розчинів триазену в залежності від рН у максимумі поглинання аніонної форми обчислено константу дисоціації протону іміногрупи, яка дорівнює 11.62 ± 0.02 . Розроблено методики визначення 3,5-ДХА в стічних водах та ґрунтах методом ВЕРХ. Лінійна залежність спостерігається в межах 20—200 мкг/дм 3 та мкг/кг.

ВСТУП. Останнім часом аналітич-на хімія пестицидів набула широкого розвитку. Пестициди синтезують так, щоб після застосування відбувався їх швидкий розклад, але часто продукти розкладу (метаболіти) мають не нижчі, а вищі токсичні властивості (первинні, вторинні аміни — попередники ні-трозоамінів, альдегіди, феноли і т.п.) [1, 2]. Крім того, метаболіти характе-ризуються високою гідрофільністю, що обумовлює їх значну рухливість [3], а наявність більш активних груп (амінної, фенольної, карбонільної) — їх високу хімічну активність [4]. Вихо-дячи з цього розробка методів виз-начення метаболітів є актуальним за-вданням сучасної аналітичної хімії.

3,5-ДХА є продуктом біодеграда-ції багатьох діючих речовин пести-цидів [5]. Серед них — іпродіон [6, 7], 3-(3,5-ди-хлорфеніл)-N-ізопропіл-2,4-діоксоімідазолідін-1-карбоксамід, діюча речовина фунгіциду Ров-раль, Ровраль Фло та ін. Препарат розроблений французькою фірмою Rhone-Poulenc Agrochimie, хімічна формула та хід біодеградації [8] наведені на схемі 1.

Хлосолінат (дихлосолінат) — ($\pm$)-5-Метил-3-(3,5-дихлорфеніл)-2,4-діоксо-1,3-оксазолідінкар-бонової-5 кислоти етиловий естер, діюча речови-на препаратів Серінал, Мандерол [9] — систем-них фунгіцидів. Препарат розроблений італійською фірмою Farmaplan S.p.A., хімічна формула та хід біодеградації [10] представлені на схемі 2.

Вінклозолін, діюча речовина фунгіцидного пре-парату Ронілон [11, 12], розроблений німецькою

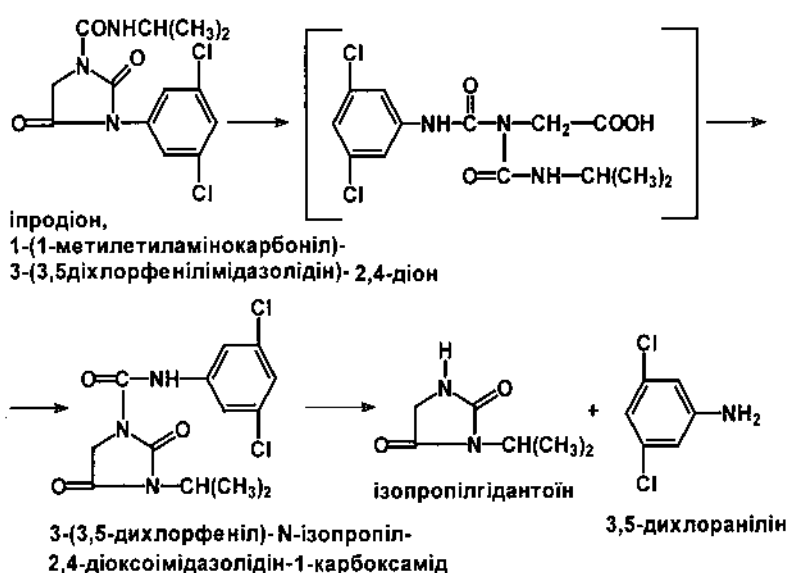


Схема 1.

фірмою BASF Agro. Його хімічна формула та хід біодеградації наведені на схемі 3.

Процимідон (N-(3,5-дихлорфеніл)-диметил-тіоциклопропан-1,2-дикарбоксимід), діюча речови-на фунгіцидних препаратів Сумілекс, Сумілекс за-пропонований в якості фунгіциду [13]. Препарат розроблений японською фірмою Sumitomo Chemi-сai, хімічна формула та хід біодеградації пред-ставлені на схемі 4 [14].

3,5-ДХА — біла з рожевим відтінком кри-сталічна речовина, температура плавлення 52 °С, температура кипіння 261 °С (741 мм. рт.ст.), пито-ма вага 1.58 г/см 3 , розчинність у воді 0.6 г/дм 3 (26 °С), у гексані 26.8 г/дм 3 (20 °С). Легко окисню-ється, змінюючи білий колір на світло-рожевий [15]. Є важливим проміжним продуктом, що ши-

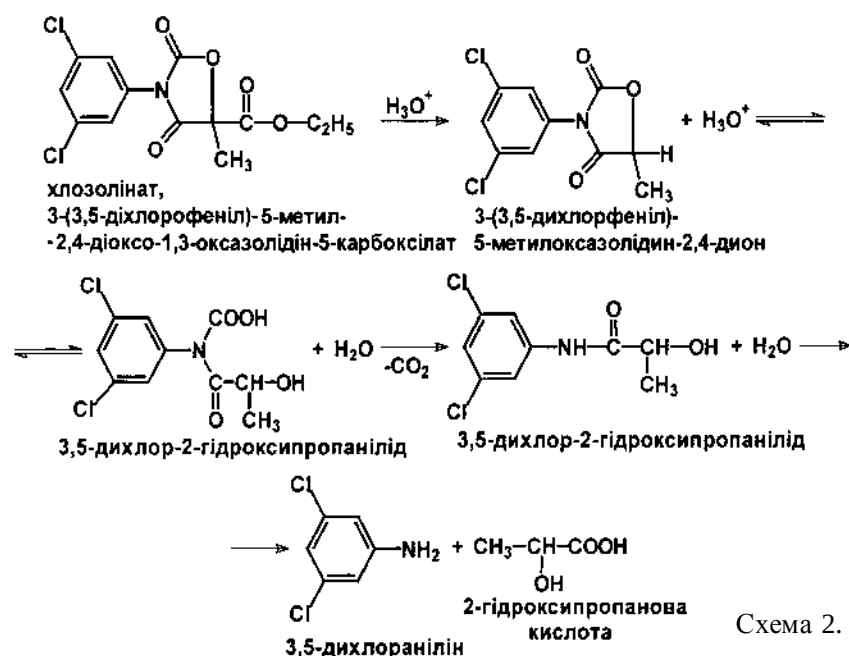


Схема 2.

роко використовується у виробництві не тільки пестицидів, а й лікарських препаратів, барвників, пігментів, промислових сполук та ін. [16]. 3,5-ДХА викликає ураження нирок, печінки, ендокринної системи, володіє прямою цитотоксичністю, є ембріолетальним, генотоксичним і тератогенним агентом для тварин [17, 18].

Відомий метод визначення 3,5-ДХА у компості [19], в якому застосовували трикратну екстракцію ацетонітрилом, після чого екстракт піддавали дії ультразвуком протягом 15 хв, центрифугували при 1400 об/хв і фільтрували на фільтрі з порами 0.2 мкм (Alltech). Екстракт випаровували при 35 °С на водяній бані приблизно до 2.5 мл. Потім об'єм доводили до 5 мл, використовуючи суміш ацетонітрил—вода (50:50). Аналіз проводили з допомогою ВЕРХ з UV/VIS діодоматричним детектором, колонка RF-C18 (250x2 мм), швидкість рухомої фази — 0.3 мл/хв. Для елюювання використано суміш ацетонітрил—вода, режим включає ізократичні та лінійні градієнтні програми. Границя визначення стано-

вить 15 мг/кг $\pm$ 6.7 %.

При аналізі вмісту 3,5-ДХА в сировотці щурів [20] його екстрагували ацетонітрилом, просушували безводним Na₂SO₄ і випарювали екстрагент потоком N₂ при кімнатній температурі, після чого сухий залишок розчиняли в 200 мкл метанолу і хроматографували методом ВЕРХ з діодоматричним детектором у межах від 225 до 550 нм, при градієнтному режимі, елюент — метанол : ацетонітрил (70:30), при зміні за 5 хв градієнта до 75:25 відповідно. Час виходу становив 10.3 хв. Границя виявлення складала 0.6 мкМ, граничне визначення — 2.0 мкМ.

Методом ВЕРХ з діодоматричним детектором визнача-

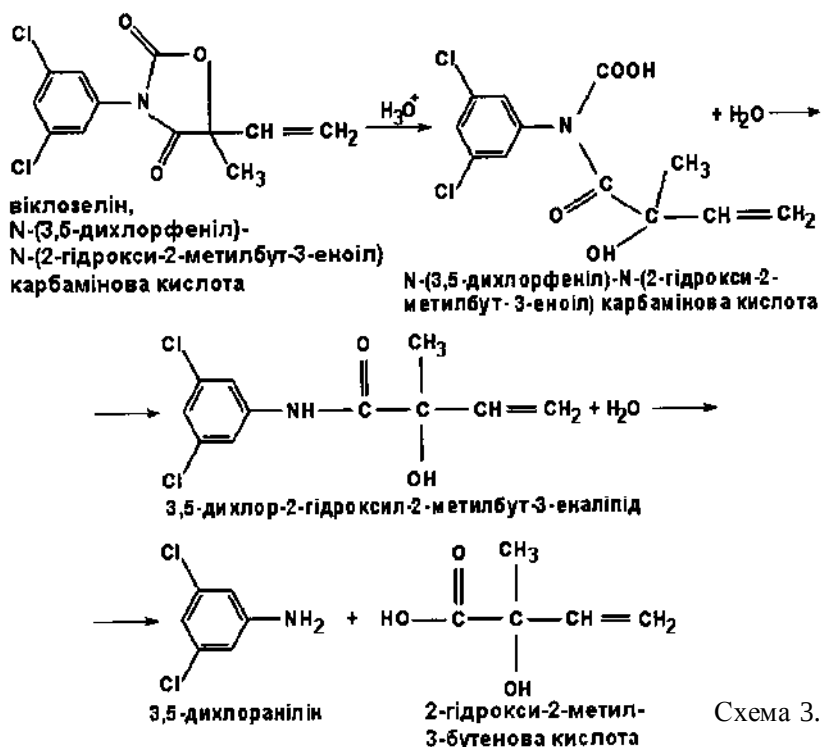


Схема 3.

ють 3,5-ДХА в смітті [21] і сечі [22] із близькою до наведених вище пробопідготовкою і метрологічними характеристиками. У сечі 3,5-дихлоранілін визначали, вилучаючи його толуеном, потім дериватизували пентафлуоропропіоновим ангідридом,

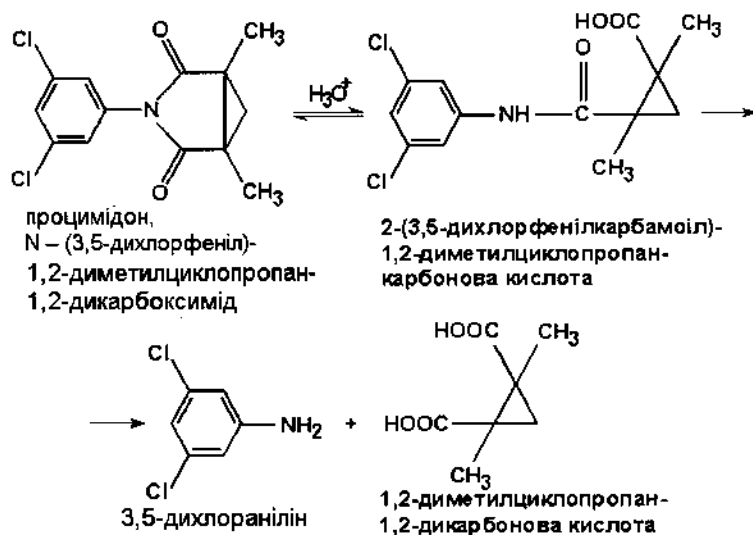


Схема 4.

дериват аналізували методом рідинної хроматографії / триплетної квадрупольної / мас-спектрометрії (LC/MS/MS) [23]. Кількісну оцінку проводили з допомогою $[^{13}\text{C}_6]$ -міченого 3,4-ДХА в якості внутрішнього стандарту з хорошою точністю і лінійністю в межах 0.1—200 нг/мл сечі. Границя виявлення була визначена в 0.1 нг/мл.

Однак вказані методи прямого визначення потребують складної та трудомісткої пробопідготовки, досить коштовного обладнання, є недостатньо чутливими, а також, оскільки 3,5-дихлоранілін гідрофільний, визначенню значною мірою заважають компоненти матриці. Останній мас-спектрометричний метод, хоча і чутливий, потребує використання малодоступного $[^{13}\text{C}_6]$ -міченого 3,4-ДХА та дорогого апаратурного оформлення.

У даній статті наведено результати досліджень по використанню реакції N-азосполучення для гідрофобізації визначення 3,5-ДХА, а також хіміко-аналітичні характеристики триазену — продукту його реакції з 4-нітрофенілдіазонієм.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Водний розчин 3,5-ДХА (Fluka) готували розчиненням 163 мг аміну в 50 см³ 0.01 М хлоридної кислоти. Потім розчин переносили в мірну колбу місткістю 100 см³ і 0.01 М хлоридною кислотою доводили до мітки. Водний розчин 4-нітрофенілдіазонію у вигляді тетрафторборатної солі, синтезованого згідно з [24], готували розчиненням у бідистильованій воді і одержували концентрацію 2.5 мг/см³. Використовували фосфатний буферний розчин — 0.15 М з рН 5.0.

Препаративне виділення азосполуки проводили наступним чином. У стакані місткістю 100 см³ розчиняли 60 мг у 50 см³ водно-етанольного розчину при рН 5 (фосфатний буферний розчин) і після розчинення наважки аміну додавали 20 см³ розчину 4-нітрофенілдіазонію у воді (2.5 мг/см³). Буро-оранжевий осад, що випадав, переносили у воронку з фільтром (біла стрічка) і промивали декілька разів водою. Потім осад розчиняли в 60 см³ дихлорметану і в ділительній воронці двічі промивали бідистильованою водою. Органічну фазу зливали і просушували безводним сульфатом натрію. Розчин фільтрували і органічний розчинник випарювали у вакуумі.

Концентрацію гідроген-іонів вимірювали на рН-метрі Mettler Toledo (Швейцарія), оптичну густину розчинів — на спектрофотометрі СФ-46, спектри поглинання записували на спектрофотометрі Perkin–Elmer UV/VIS Lambda 3B (США), ІЧ-спектри — на приладі Abator, фірма Nicolatt (США). Хроматографічні дослідження проводили на рідинному хроматографі Perkin–Elmer (США) із спектрофотометричним детектором в ізократичному режимі: колонка сталева (250×4.6 мм вн.д.), заповнена фазою Сіласорб С18, рухома фаза ацетонітрил : вода = 70:30, детектування виконували при $\lambda = 392$ нм, об'єм проби, що вводився, становив 20 мкл, швидкість подачі рухомої фази — 1.2 см³/хв.

На відміну від фенолів аміни взаємодіють з діазоній-катионом у більш кислому середовищі [25] (рис. 1). Зменшення виходу триазену 3,5-дихлораніліну при рН < 5.0 обумовлено домінуванням протонованої форми вихідного аміну, а змен-

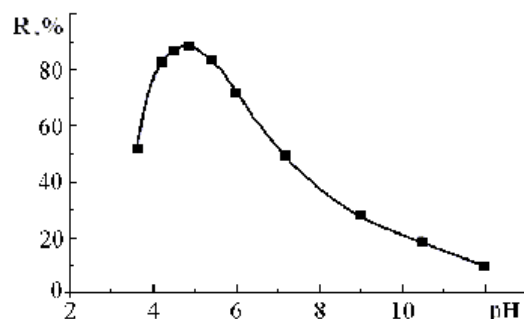


Рис. 1. Вплив рН розчину на вихід триазену 3,5-ДХА (тут і на рис. 3 $C(\text{Am}) = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{R}) = 3.3 \cdot 10^{-4}$ М; 20 %-й етанол; при стоянні розчинів 60 хв).

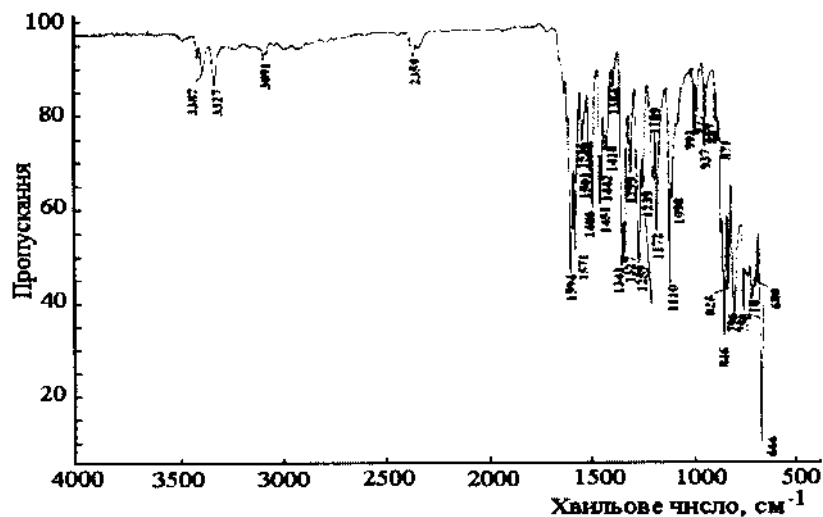
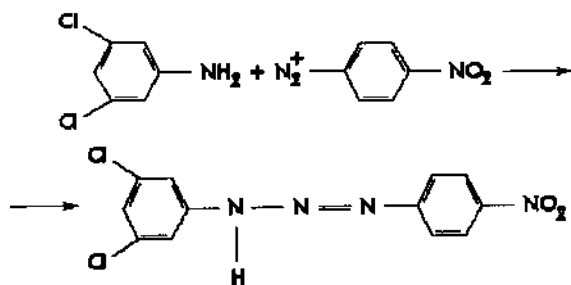


Рис. 2. ІЧ-спектри триазену 3,5-ДХА.

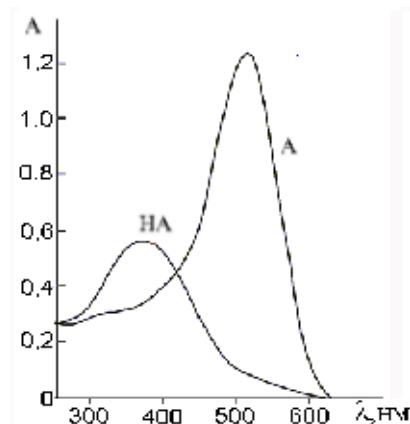
шення при $\text{pH} > 5.5$ — зниженням концентрації діазоній-катиону [26]. При цьому вихід триазену аміну залежить також від часу проведення реакції [27] і від надлишку діазореагенту [28].

Для вивчення хіміко-аналітичних характеристик триазену 3,5-дихлораніліну було проведено препаративне виділення азосполуки за схемою:



Сухий залишок — триазен 3,5-ДХА — аналізували на вміст карбону, хлору, гідрогену та нітрогену. Обчислено: С 46.30, Н 2.57, Cl 22.83, N 18.0. Знайдено: С 46.12, Н 2.14, Cl 22.41, N 17.85.

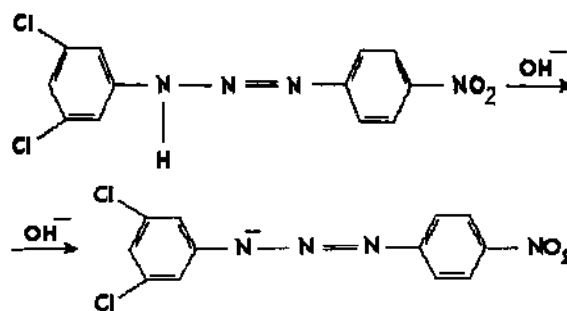
Температура плавлення триазену становить 205°C . При визначенні структури органічних сполук широко використовується метод ІЧ-спектроскопії [30]. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням триазену 3,5-дихлораніліну. Інтенсивне поглинання при 846 cm^{-1} обумовлене валентними коливаннями зв'язку >C---Cl , поглинання при $1571, 1594\text{ cm}^{-1}$ — валентними коливаннями атома гідрогену, зв'язаного з атомом нітрогену в >N---H -групі триазену. Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії підтверджена стукту-

Рис. 3. Електронні спектри поглинання молекулярної (HA) і аніонної (A^-) форм триазену 3,5-ДХА.

ра синтезованого триазену.

Співставляючи електронні спектри поглинання молекулярної (HA) та аніонної (A^-) форм триазену (рис. 3), бачимо, що співвідношення між ними різко відрізняється ($\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$, $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$ моль $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Це, можливо, обумовлено тим, що у випадку молекулярної форми два атоми хлору (мета-положення) своєю електроно-акцепторністю зменшують хромофорність молекули, а у випадку аніонної форми, в результаті дисоціації протону іміногрупи, хромофорність системи різко збільшується:



За результатами зміни поглинання розчинів триазену від pH у максимумі поглинання аніонної форми (рис. 3), обчислено значення константи дисоціації протону іміногрупи (табл. 1), яка дорівнює 11.62 ± 0.02 .

На перший погляд, дивним є той факт, що в молекулу азобарвника входять два атоми хлору, pK_a триазену таке, як і у випадку аміна (11.6). Це, можливо, обумовлене тим, що два атоми хлору знаходяться в мета-положенні, як до іміногрупи,

Т а б л и ц я 1

Результати обчислення константи дисоціації протону іміногрупи триазену 3,5-дихлораніліну з 4-нітрофенілдіазонієм у розчині етанолу 20 % об. ($I = 0.1$ (KCl—KOH); $C = 1.15 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda = 500$ нм; $l = 5$ см; СФ-46; $\epsilon_{\text{НА}} = 1.07 \cdot 10^4$ (392 нм); $\epsilon_{\text{А}^-} = 2.4 \cdot 10^4$ (500 нм))

$A_{\text{НА}}$	pH	$A_{\text{А}^-}$	$A_{\text{СМ}}$	$A_{\text{СМ}} - A_{\text{НА}}$	$A_{\text{А}^-} + A_{\text{СМ}}$	pK_a
0.06	11.2	1.22	0.36	0.30	0.86	11.65
0.06	11.4	1.22	0.48	0.42	0.74	11.65
0.06	11.5	1.22	0.56	0.50	0.66	11.62
0.06	11.7	1.22	0.70	0.64	0.52	11.61
0.06	11.8	1.22	0.75	0.69	0.47	11.63
0.06	11.9	1.22	0.84	0.78	0.38	11.59

П р и м і т к и. $A_{\text{А}^-}$ — світлопоглинання в максимумі аніонної форми, $A_{\text{НА}}$ — молекулярної форми в максимумі аніонної форми, $A_{\text{СМ}}$ — суміші аніонної та молекулярної форм.

так і між собою, що в електронному плані дезактивує їх дію.

Одержаний триазен 3,5-ДХА стійкий у протонодонорних речовинах (етанол, формамід), а в апротонних (ацетонітрил, ацетон, диметилформамід) розчинниках він переходить у 1,3-біс-(4-нітрофеніл)триазен [28]. Тому для розробки методики визначення 3,5-ДХА у вигляді триазену використовували протонодонорні розчинники — етанол та формамід.

Визначення 3,5-дихлораніліну методом ВЕРХ у стічних водах проводили так. У мірну колбу місткістю 10 см³ вносили 5.0 см³ досліджуваного розчину, який містить 0.2—50 мкМ (30—5000 мкг/см³) 3,5-ДХА, додавали 0.3 см³ формаміду, перемішували, доливали 0.3 см³ фосфатного буферного розчину і 0.4 см³ водного розчину 4-нітрофенілдіазонію, перемішували. Через 6 хв довели вміст колби етанолом до мітки і перемішували, охолоджували, знову довели етанолом до мітки і хроматографували. Чутливість визначення становила 20 мкг/см³.

3,5-ДХА у ґрунтах визначали наступним чином. У плоскодонну колбу місткістю 250 см³ поміщали 25 г повітряно-сухої проби ґрунту, додавали 50 см³ 0.5 М НСІ і перемішували на апараті для струшування на протязі 1 год. Фільтрували під вакуумом на воронці Бюхнера з фільтром “синя стрічка” в колбу Бунзена. Залишок на фільтрі промивали ще 25 см³ 0.5 М НСІ. Фільтрат пере-

носили у фарфорову чашку місткістю 50 см³ і випарювали на пісчаній бані досуха. Сухий залишок змивали 5 см³ фосфатного буферу в мірну колбу місткістю 10 см³, додавали 0.3 см³ формаміду, 0.4 см³ водного розчину 4-нітрофенілдіазонію, перемішували і далі діяли, як описано в методиці для стічної води.

Чутливість при визначенні у воді становила 20 мкг/дм³, у ґрунтах — 20 мкг/кг, при необхідності її можна збільшити, використовуючи екстракційний метод концентрування. У табл. 2 наведені результати визначення 3,5-дихлораніліну у вигляді триазену в модельних розчинах та в пробі стічної води (с. Рокосово Хустського району Закарпатської області).

Т а б л и ц я 2

Результати визначення 3,5-дихлораніліну в модельних розчинах (1–3) та в стічній воді (4)

Розчин	Введено	Знайдено	S_r
	мкг/м ³		
1	32.0	31.8 ± 0.3	0.05
2	53.0	53.3 ± 0.4	0.04
3	192.0	191.6 ± 0.5	0.03
4	—	112.4 ± 0.4	0.04

ВИСНОВКИ. Таким чином, синтезовано триазен 3,5-дихлораніліну за реакцією з 4-нітрофенілдіазонієм. Методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії підтверджена його структура. Наведені його оптичні та кислотно-основні характеристики. Розроблено та апробовано методики визначення 3,5-дихлораніліну у вигляді триазену методом ВЕРХ у стічних водах та ґрунтах. Методики апробовані на модельних розчинах та на реальному об’єкті. Приведена метрологічна обробка одержаних результатів.

РЕЗЮМЕ. Изучены оптимальные условия выхода триазена — продукта реакции 3,5-дихлоранилина с 4-нитрофенилдиазонием. Методом ИК- и электронной спектроскопии определены структура триазена и его кислотно-основные (pK_a) и спектрофотометрические характеристики. Сопоставлением электронных спектров поглощения молекулярной (НА) и анионной (A^-) форм триазена показано, что соотношения между ними резко отличаются и соответственно имеют значения $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$, $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·дм³. По результатам измерения поглощения растворов триазена в зависимости

от pH в максимуме поглощения анионной формы рассчитана константа диссоциации протона иминогруппы, которая равна 11.62 ± 0.02 . Разработаны методики определения 3,5-ДХА в сточных водах и грунтах методом ВЕРХ. Линейная зависимость наблюдается в пределах $20\text{--}200\text{ мкг/дм}^3$ и мкг/кг .

SUMMARY. The optimum conditions for the yield of triazene, a product of reaction of 3,5-dichloroaniline with 4-nitrophenyldiazonium, have been studied. The structure of triazene and its acid-base (pK_a) and spectrophotometric characteristics have been determined by IR and electron spectrometry. It has been shown by comparing electronic absorption spectra of the molecular (HA) and anionic (A^-) forms of triazene that their ratios differ widely and have the values $\epsilon_{392} = 1.07 \cdot 10^4$, $\epsilon_{500} = 2.4 \cdot 10^4\text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ respectively. The dissociation constant of imino group proton has been calculated from the results of variation of absorption of solutions as a function of pH at the absorption maximum of anionic form to be 11.62 ± 0.02 . Procedures for the determination of 3,5-dichloroaniline in waste water and grounds by HPLC have been developed. A linear dependence is observed in the range $20\text{--}200\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ and $\mu\text{g/kg}$.

1. Wang Lu. G., Tang C., Guo Z. // *Ecotoxicology*. -2007. -**16**, № 7. -P. 485—490.
2. Valentovic M.A., Rogers B.A., Meadows M.K. et al. // *Toxicology*. -1997. -**118**, № 1. -P. 23—36.
3. Stasinakis A.S., Kotsifa S., Gatidou G., Mamais D. // *Water Res.* -2009. -**43**, № 5. -P. 1471—1479.
4. Gatidou G., Thomaidis N.S. // *Aquatic Toxicology*. -2007. -**85**, № 3. -P. 184—191.
5. Cabras P., Diana P., Meloni M. // *J. Chromatogr.* -1983. -**256**, № 1. -P. 176—181.
6. Перелік пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіц. вид. -Київ: Юніверс Медіа, 2008.
7. Доповнення до переліку пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіц. вид. -Київ: Юніверс Медіа, 2009.
8. Mercadier C., Vega D., Bastide J. // *FEMS Microbiol. Ecol.* -1997. -**23**, № 3. -P. 207—215.
9. Zadra C., Cardinali G., Corte, L. et al. // *J. Agric. Food Chem.* -2006. -**54**, № 13. -P. 4734—4739.
10. Lentza-Rizos C., Avramides E.J., Argyropoulou A. et al. // Там же. -2006. -**48**, № 6. -P. 2522—2527.
11. Pospisil L., Sokolova R., Hromadova M. et al. // *J. Electroanal. Chem.* -2001. -№ 1—2. -P. 28—36.
12. Lee J.-B., Sohn H.-Y., Shin K.-S. et al. // *J. Microb. Biotech.* -2008. -**18**, № 2. -P. 343—349.
13. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.В. Пестициды и регуляторы роста растений. Справочник. -М.: Химия, 1995.
14. Jimenez J.J., Bernal J.L., Del Nozal M.J. et al. // *Rapid Commun. Mass Spectr.* -2004. -**18**, № 6. -P. 657—663.
15. Diaz F.R., Sanchez C.O., Del Valle M.A. et al. // *Synthetic Metals*. -2001. -**118**, № 1—3. -P. 25—31.
16. Ma C.-A., Tong S.-P., Gao X.-P. et al. // *Chinese J. Org. Chem.* -1998. -**18**, № 4. -P. 336.
17. Latli B., Hrapchak M., Krishnamurthy D., Senanayake C.H. // *J. Label. Compounds and Radiopharm.* -2008. -**51**, № 7. -P. 283—285.
18. Valentovic M.A., Lo H.-H., Brown P.I., Rankin G.O. // *Toxicol. Let.* -1995. -**78**, № 3. -P. 207—214.
19. Vanni A., Gamberini R., Calabria A., Pellegrino V. // *Chemosphere*. -2000. -**41**, № 3. -P. 453—458.
20. Sierra-Santoyo A., Barton H.A., Hughes M.F. // *J. Chrom. B: Analyt Technol in the Biomed. and Life Sci.* -2004. -**809**, № 1. -P. 105—110.
21. Kettner B., Epperlein N., Bergmueller W. et al. // *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*. -2007. -**103**, № 1. -P. 4—7.
22. El Marbouh L., Arellano C., Philibert C. et al. // *Internat. J. Clin. Pharmacol. Therapeut.* -2002. -**40**, № 1. -P. 41—46.
23. Lindh C.H., Littorin M., Amilon A., Jonsson B.A.G. // *Rap. Commun. Mass. Spectrom.* -2007. -**21**, № 4. -P. 536—542.
24. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. - М.: Химия, 1970.
25. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. -М.: Высш. шк., 2003.
26. Пат. № 26216, Україна. -Опубл. 10.09.07; Бюл. № 14.
27. Пат. № 86102 Україна. -Опубл. 25.03.09; Бюл. № 6.
28. Пат. № 86563 Україна. -Опубл. 27.04.09; Бюл. № 8.
29. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1976.
30. Yadv L.D.S. Organic Spectroscopy. -Dordrecht; Boston: Kluwer Academ. Publ., 2005.

Ужгородська прикордонна державна
контрольно-токсикологічна лабораторія

Надійшла 03.08.2009

УДК 547.83 + 547.784

Н.Н. Смоляр, М.Г. Абрамянц, Н.М. Олейник, Д.И. Матвеева, Я.С. Бородкин

ДЕГИДРИРОВАНИЕ 4-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ПРОИЗВОДНЫХ СПИНАЦЕАМИНА И СПИНАЦИНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Дегидрирование 4-арил(гетарил)замещенных спинацеамина персульфатом аммония в 10 %-й серной кислоте при 80 °С в течение 3 ч приводит к 4-арил(гетарил)производным имидазо[4,5-с]пиридина. Эти же соединения образуются при окислительном декарбоксилировании 4-арил(гетарил)-замещенных спинацина в аналогичных условиях в течение 5—7 ч.

ВВЕДЕНИЕ. Впервые дегидрирование в ряду производных спинацеамина было осуществлено посредством двуокиси селена. На примере метилового эфира 4-фенилспинацина показано, что процесс дегидрирования протекает при непродолжительном кипячении в ледяной уксусной кислоте в присутствии двуокиси селена [1]. Дегидрирование в аналогичных условиях 4-трифторметилспинацина и 4,6-бис(трифторметил)спинацеамина приводит к производным имидазо[4,5-с]пиридина [2].

С целью расширения спектра дегидрирующих средств, используемых для ароматизации 4-фенилзамещенных спинацеамина и спинацина, нами была применена элементная сера. Дегидрирование 4-фенилзамещенных спинацеамина и спинацина в присутствии серы происходит при 120—150 °С в растворе диметилформамида и сопровождается не только ароматизацией, но и декарбоксилированием с образованием производных 4-фенилимидазо[4,5-с]пиридина [3]. Подобно 4-арилспинацеаминам дегидрирование 4-гетарил-замещенных спинацеамина посредством элементной серы протекает в растворе диметилформамида при 120—130 °С и приводит к 4-гетарилпроизводным имидазо[4,5-с]пиридина. В аналогичных условиях 4-гетарилзамещенные спинацина подвергаются не только дегидрированию, но и окислительному декарбоксилированию, в результате чего образуются соединения, идентичные продуктам дегидрирования 4-гетарилзамещенных спинацеамина [4].

Следует отметить, что дегидрирование 4-арил(гетарил)производных спинацеамина и спинацина серой происходит в растворе диметилформамида до полного прекращения выделения сероводорода (~3—7 ч). Недостатками приведенных методов дегидрирования являются выделение токсичных

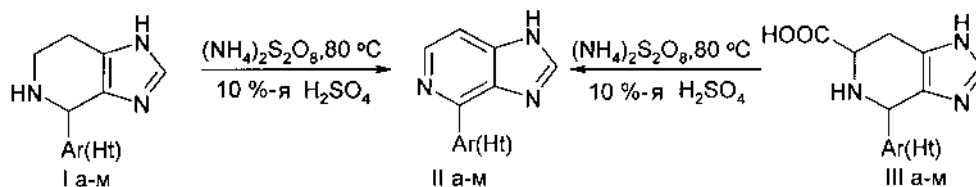
селеноводорода и сероводорода, низкие выходы целевых соединений и высокие температуры протекания данных процессов.

Производные 4-арил(гетарил)имидазо[4,5-с]пиридина представляют интерес для препаративной органической химии. Они могут быть использованы в качестве промежуточных веществ для получения биологически активных соединений. Представлялось целесообразным подобрать такую окислительную систему для проведения дегидрирования производных спинацеамина и спинацина, чтобы процесс происходил в более мягких условиях и без выделения токсичных продуктов реакции. Для этого нами впервые в качестве дегидрирующего реагента использован персульфат аммония. Известно, что персульфат аммония успешно применяется при окислительном декарбоксилировании карбоновых кислот для получения ряда важных химических продуктов — алканов, алкенов, простых и сложных эфиров, спиртов, алкилгалогенидов, а также используется в реакциях алкилирования и оксиметилирования гетероциклических соединений [5—9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами найдено, что при нагревании 4-арил(гетарил)замещенных спинацеамина (I а–м) в растворе 10 %-й серной кислоты с персульфатом аммония при 80 °С в течение 3 ч происходит дегидрирование и образуются 4-арил(гетарил)замещенные имидазо[4,5-с]пиридина (II а–м) с выходами 55—78 %.

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений (II а–м), кроме сигналов протонов арильного и гетарильного фрагментов, присутствуют сигналы ароматических вицинальных протонов H^7 и H^6 пиридинового фрагмента в виде двух дублетов.

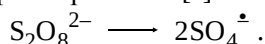
© Н.Н. Смоляр, М.Г. Абрамянц, Н.М. Олейник, Д.И. Матвеева, Я.С. Бородкин, 2010



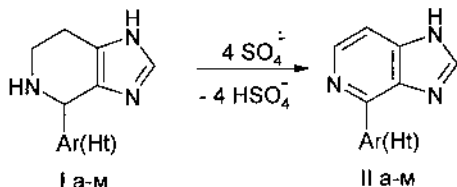
Ar = C₆H₅ (а), 4-CH₃OC₆H₄ (б), 4-BrC₆H₄ (в), 4-C₆H₅CH₂OC₆H₄ (г), 3,4,5-(CH₃O)₃C₆H₂ (д); Ht = пиридин-3-ил (е), пиридин-4-ил (ж), тиен-2-ил (з), хинолин-8-ил (и), 1,3-диметил-2-оксобензимидазол-5-ил (к), 1-фенил-3-метилпиразол-4-ил (л), 1,3-дифенилпиразол-4-ил (м).

В аналогичных условиях дегидрирование 4-арил(гетарил)спинацинов (III а–м) сопровождается декарбоксилированием и приводит к тем же продуктам реакции (II а–м) с выходами 33–88 %.

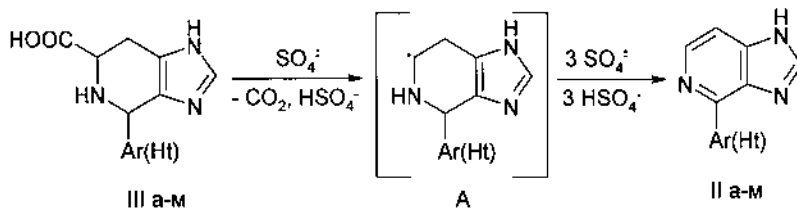
В этом процессе активные агенты окисления возникают в результате гомолитического распада иона персульфата при 80 °С [6]:



На основании данных работы [6] можно утверждать, что последующее действие анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$ в 10 %-й серной кислоте на 4-арил(гетарил)-производные спинацеамина (I а–м) вызывает окисление последних до 4-арил(гетарил)-замещенных имидазо[4,5-с]пиридина (II а–м):



Процесс окислительного декарбоксилирования 4-арил(гетарил)производных спинацеамина (III а–м) можно представить следующим образом по аналогии с данными работы [6]:



Поскольку в продуктах реакции не было обнаружено 4-арил(гетарил)производных спинацеамина, можно предположить, что в результате декарбоксилирования соединений III а–м под воздействием анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$ образуются гипотетические структуры формулы А, последующее взаимодействие которых с активными агентами окисления ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) приводит к их дегидриро-

ванию и образованию 4-арил(гетарил)имидазо[4,5-с]пиридинов (II а–м).

Таким образом, разработан препаративно удобный и эффективный метод синтеза 4-арил(гетарил)имидазо[4,5-с]пиридинов на основе взаимодействия 4-арил(гетарил)производных спинацеамина или спинацина с персульфатом аммония, которое осуществляется в разбавленной серной кислоте при 80 °С.

Спектры ЯМР ¹Н записывали на приборе Bruker Avance II 400 с рабочей частотой 400 МГц в растворе DMSO-*d*₆, внутренний стандарт — ГМДС. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты — этанол, хлороформ, обнаружение парами иода или в УФ-свете).

4-Арилспинацеамины (I а–д) синтезированы по методу [10], 4-арилспинацины (III а–д) — по методу [11]. 4-Гетарилспинацеамины (I е–м) и 4-гетарилспинацины (III е–м) получены согласно [4].

4-Арил(гетарил)имидазо[4,5-с]пиридины (II а–м).

А. Растворяли 5 ммоль 4-арил(гетарил)спинацеамина (I а–м) в 10 мл 10 %-й серной кислоты и при интенсивном перемешивании и нагреве до 80 °С прибавляли по каплям раствор 10 ммоль персульфата аммония в 5 мл воды в течение 0.5 ч. По окончании добавления реакционную смесь выдерживали в данных условиях 3 ч. После охлаждения смесь подщелачивали Na₂CO₃ до pH ~9. Выпавший в осадок продукт реакции отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды.

Б. Растворяли 5 ммоль 4-арил(гетарил)спинацина (III а–м) в 10 мл 10 %-й серной кислоты и прибавляли по каплям раствор 10 ммоль персульфата аммония в 5 мл воды при интенсивном перемешивании и нагреве до 80 °С в течение 0.5 ч. По окончании прибавления реакционную смесь выдерживали в данных условиях 5–7 ч. После охла-

ждения смесь подщелачивали Na_2CO_3 до pH ~9. Выпавший в осадок продукт реакции отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды.

4-Фенилимидазо[4,5-с]пиридин (II а). А. Выход 69 %, т.пл. 81—83 °С. По данным [3] т.пл. 81—83 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.58—7.68 м (3H, C_6H_5), 7.74 д (1H, H^7 , $J=5.7$ Гц), 8.15—8.21 м (2H, C_6H_5), 8.47 д (1H, H^6 , $J=5.7$ Гц), 8.50 с (1H, H^2).

Найдено, %: С 73.75; Н 4.73; N 21.45. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$. Вычислено, %: С 73.83; Н 4.65; N 21.52.

Б. Выход 69 %, т.пл. 82—83 °С.

4-(*n*-Метоксифенил)имидазо[4,5-с]пиридин (II б). А. Выход 66 %, т.пл. 185—186 °С. По данным [3] т.пл. 185—187 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.85 с (3H, OCH_3), 7.07 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_4 , $J=6.2$ Гц), 7.35 д (1H, H^7 , $J=6.0$ Гц), 8.12 с (1H, H^2), 8.31 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, C_6H_4 , $J=6.2$ Гц), 8.45 д (1H, H^6 , $J=6.0$ Гц).

Найдено, %: С 69.20; Н 4.98; N 18.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 69.32; Н 4.92; N 18.66.

Б. Выход 71 %, т.пл. 185—187 °С.

4-(*n*-Бромфенил)имидазо[4,5-с]пиридин (II в). А. Выход 78 %, т.пл. 217—219 °С. По данным [3] т.пл. 216—218 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.55 д (1H, H^7 , $J=4.8$ Гц), 7.72 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_4 , $J=8.4$ Гц), 8.30 с (1H, H^2), 8.39 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, C_6H_4 , $J=8.4$ Гц), 8.53 д (1H, H^6 , $J=4.8$ Гц).

Найдено, %: С 52.51; Н 3.08; N 15.25. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrN}_3$. Вычислено, %: С 52.58; Н 2.94; N 15.33.

Б. Выход 68 %, т.пл. 217—218 °С.

4-(*n*-Бензилоксифенил)имидазо[4,5-с]пиридин (II г). А. Выход 68 %, т.пл. 230—232 °С. По данным [3] т.пл. 231—232 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.25 м (2H, CH_2), 7.32 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_4 , $J=8.5$ Гц), 7.37—7.47 м (5H, C_6H_5), 8.05 д (1H, H^7 , $J=6.6$ Гц), 8.37 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, C_6H_4 , $J=8.5$ Гц), 8.53 д (1H, H^6 , $J=6.6$ Гц), 8.75 с (1H, H^2).

Найдено, %: С 75.67; Н 5.13; N 13.88. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 75.73; Н 5.02; N 13.94.

Б. Выход 70 %, т.пл. 230—232 °С.

4-(3,4,5-Триметоксифенил)имидазо[4,5-с]пиридин (II д). А. Выход 68 %, т.пл. 148—150 °С. По данным [3] т.пл. 148—150 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.90 с (9H, 3OCH_3), 7.35 д (1H, H^7 , $J=6.0$ Гц), 7.79 с (2H, C_6H_2), 8.20 с (1H, H^2), 8.43 д (1H, H^6 , $J=6.0$ Гц).

Найдено, %: С 63.12; Н 5.35; N 14.60. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.30; N 14.73.

Б. Выход 58 %, т.пл. 147—149 °С.

4-(Пиридин-3-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II е). А. Выход 71 %, т.пл. 253—254 °С. По данным [3] т.пл. 252—254 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.63 т

(1H, H^5), 7.69 д (1H, H^7 , $J=5.6$ Гц), 8.54 д (1H, H^6 , $J=5.6$ Гц), 8.55 с (1H, H^2), 8.72 д (1H, H^4 , $J=7.2$ Гц), 9.07 д (1H, H^6 , $J=7.2$ Гц), 9.94 с (1H, H^2).

Найдено, %: С 67.26; Н 4.12; N 28.43. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4$. Вычислено, %: С 67.33; Н 4.11; N 28.56.

Б. Выход 65 %, т.пл. 252—253 °С.

4-(Пиридин-4-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II ж). А. Выход 60 %, т.пл. 272—274 °С. По данным [4] т.пл. 273—275 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.60 д (1H, H^7 , $J=5.3$ Гц), 8.43 д (1H, H^6 , $J=5.3$ Гц), 8.47 с (1H, H^2), 8.61 д (2H, $\text{H}^{2,6}$, $J=4.5$ Гц), 8.66 д (2H, $\text{H}^{3,5}$, $J=4.5$ Гц).

Найдено, %: С 67.29; Н 4.15; N 28.49. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4$. Вычислено, %: С 67.33; Н 4.11; N 28.56.

Б. Выход 55 %, т.пл. 271—273 °С.

4-(Тиен-2-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II з). А. Выход 55 %, т.пл. 199—200 °С. По данным [4] т.пл. 198—200 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.36 т (1H, H^4), 7.86 д (1H, H^7 , $J=5.5$ Гц), 8.03 д (1H, H^3 , $J=4.6$ Гц), 8.30 д (1H, H^6 , $J=5.5$ Гц), 8.41 д (1H, H^5 , $J=4.6$ Гц), 8.67 с (1H, H^2).

Найдено, %: С 59.63; Н 3.52; N 20.79; S 15.78. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 59.68; Н 3.51; N 20.88; S 15.93.

Б. Выход 78 %, т.пл. 197—199 °С.

4-(Хинолин-8-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II и). А. Выход 60 %, т.пл. 300 °С. По данным [4] т.пл. > 300 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.71—7.84 м (1H, H^6), 7.97 д (1H, H^7 , $J=7.5$ Гц), 8.20—8.27 м (2H, $\text{H}^{4,5}$), 8.55 д (1H, H^7 , $J=7.6$ Гц), 8.76 с (1H, H^2), 8.75—9.15 м (2H, $\text{H}^{2,3}$), 9.86 д (1H, H^6 , $J=7.6$ Гц).

Найдено, %: С 73.02; Н 4.15; N 22.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 73.15; Н 4.09; N 22.75.

Б. Выход 62 %, т.пл. >300 °С.

4-(1,3-Диметил-2-оксобензимидазол-5-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II к). А. Выход 60 %, т.пл. 228—229 °С. По данным [4] т.пл. 226—228 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.33 с (6H, 2CH_3), 7.30 д (1H, H^7 , $J=8.0$ Гц), 7.84 д (1H, H^6 , $J=8.0$ Гц), 8.35—8.39 м (3H, C_6H_3), 8.78 с (1H, H^2).

Найдено, %: С 64.43; Н 4.72; N 24.97. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 64.50; Н 4.69; N 25.08.

Б. Выход 60 %, т.пл. 225—227 °С.

4-(1-Фенил-3-метилтиразол-4-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II л). А. Выход 61 %, т.пл. 105—106 °С. По данным [4] т.пл. 103—105 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.68 с (3H, CH_3), 7.20—7.80 м (6H, C_6H_5 , H^2), 8.20—8.42 м (2H, H^7 , H^5), 9.33 д (1H, H^6 , $J=8.0$ Гц).

Найдено, %: С 69.68; Н 4.79; N 25.37. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 69.80; Н 4.76; N 25.44.

Б. Выход 54 %, т.пл. 100—102 °С.

4-(1,3-Дифенилпиразол-4-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (II м). А. Выход 63 %, т.пл. 176—177 °С. По данным [4] т.пл. 175—177 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.30–7.75 м (10H , $2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.82–8.00 м (2H , H^2 , H^5), 8.35 д (1H , H^7 , $J=7.5$ Гц), 9.17 д (1H , H^6 , $J=7.5$ Гц).

Найдено, %: С 74.69; Н 4.55; N 20.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 74.75; Н 4.48; N 20.76.

Б. Выход 30 %, т.пл. 173—175 °С.

РЕЗЮМЕ. Розроблено метод синтезу важкодоступних 4-арил(гетарил)-заміщених імідазо[4,5-с]піридину — перспективних синтонів для отримання біологічно активних сполук шляхом дегідрування 4-арил(гетарил)-заміщених спінацеаміну та спінацину за допомогою персульфату амонію в м'яких умовах.

SUMMARY. The method of synthesis of 4-aryl(hetaryl)imidazo[4,5-c]pyridines by dehydrogenation of 4-aryl(hetaryl)spinaceamines and spinacines in the soft conditions is developed. The 4-aryl(hetaryl)imidazo[4,5-c]pyridines are perspective synthones for obtaine of biological active compounds.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк
Донецкий национальный университет

1. Cain M., Guzman F., Cook J. et al. // Heterocycles. -1982. -**19**. -P. 1003.
2. Gautam R.K., Fujii S., Nishida M. et al. // J. Heterocyclic Chem. -1994. -**31**. -P. 453.
3. Смоляр Н.Н., Абрамянц М.Г., Ютилов Ю.М. // Журн. орган. химии. -2006. -**42**, № 4. -С. 560—563.
4. Смоляр Н.Н., Абрамянц М.Г., Завязкина Т.И. и др. // Там же. -2009. -**45**, № 8. -С. 1228—1231.
5. Девис Д., Перрет М. Свободные радикалы в органическом синтезе. -М.: Мир, 1980.
6. Сергучев Ю.А., Белецкая И.П. // Успехи химии. -1980. -**49**, № 12. -С. 2257—2285.
7. Minisci F. // Synthesis. -1973. -№ 1. -P. 1—24.
8. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н. // Журн. орган. химии. -1990. -**26**, № 3. -С. 683—685.
9. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н. // Там же. -1996. -**32**, № 7. -С. 1085—1088.
10. Stocker F.B., Fordice M.W., Larson J.K., Thorstenson J.H. // J. Org. Chem. -1966. -**31**. -P. 2380—2383.
11. Ютилов Ю.М., Абрамянц М.Г., Смоляр Н.Н. // Журн. орган. химии. -2001. -**37**, № 1. -С. 129—134.

Поступила 03.11.2009

УДК 544.431.7:544.773.32

Т.М. Івлєва, В.В. Моренко, А.М. Ніколаєвський

ВПЛИВ ФЕНОЛЬНИХ АНТИОКСИДАНТІВ НА ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ В ЕМУЛЬСІЇ

З метою отримання тестової моделі для оцінки антиоксидантної дії сполук у гетерогенних системах досліджено закономірності окиснення кумолу в емульсії. Визначено оптимальні умови окиснення. Досліджено дію ряду фенольних антиоксидантів на автоокиснення кумолу в водно-органічній системі. Встановлено, що в емульсії більш ефективними є антиоксиданти, які локалізовані переважно в органічній фазі. В цілому антиоксидантна дія фенолів в емульсії визначається їх розподілом між фазами системи, активністю в реакції з пероксидними радикалами субстрату, можливістю орієнтації на міжфазній поверхні, здатністю до реакцій непродуктивного витрачання.

ВСТУП. Емульсійні системи відіграють ключову роль у виробництві продуктів харчування, косметичних і фармацевтичних препаратів. Органічна основа таких продуктів може зазнавати окиснення під дією кисню повітря, світла, температури, внаслідок чого в емульсійних продуктах накопичуються неприємні на смак і запах, шкідливі для здоров'я людини речовини [1, 2]. Сповільнити та-

кі процеси можна шляхом введення спеціальних добавок — антиоксидантів, але, на жаль, досі не існує конкретних рекомендацій про те, які саме антиоксиданти і в якій кількості необхідно застосовувати для уповільнення процесів окиснення органічної складової емульсії. Багато досліджень у даному напрямі проводиться на прикладі реальних емульсій — майонези, маргарини, соуси і т.д.,

© Т.М. Івлєва, В.В. Моренко, А.М. Ніколаєвський, 2010

проте дослідження антиоксидантної активності сполук на таких системах ускладнюється присутністю різних супутніх компонентів, які можуть виступати в системі в якості анти- і прооксидантів, внаслідок чого може спостерігатися ефект синергізму або антагонізму антиоксидантної дії. Отже, речовина, яка ефективно гальмує окиснення в одній емульсійній системі, може бути абсолютно не ефективною в іншій. Тому доцільно дослідження антиоксидантної активності речовин в емульсії проводити на модельних системах. Кумол (ізопропілбензол) широко застосовують для оцінки антиоксидантної дії речовин у гомогенних системах, тому реакцію окиснення кумолу в емульсії можна використовувати в якості модельної і в гетерогенних системах. Метою даної роботи було визначити оптимальні умови окиснення модельної системи кумол—вода та дослідити антиоксидантну дію фенольних сполук в емульсії.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Кумол очищали за методикою [3]. В якості водної фази застосовували дистильовану воду. Для збільшення стабільності емульсії кумолу у воді в систему додавали поверхнево-активні речовини (ПАР): додецилсульфат натрію (ДДС) і полівініловий спирт (ПВС). Концентрацію ПАР вимірювали в масових відсотках ($W_{\text{пар}}$). ДДС піддавали очищенню за методикою [4], ПВС марки х.ч. використовували без додаткового очищення. Гідрокінон, пірокатехін, α -нафтол, ванілінову кислоту, кверцетин очищали шляхом сублімації; іонол та його похідні, а також галову, протокатехову, бузкову, ферулову, кавову кислоти — багаторазовою перекристалізацією з етилового спирту або води з подальшим висушуванням у вакуумі.

Окиснення кумолу в емульсії киснем повітря проводили в емульсії типу вуглеводень—вода при співвідношенні фаз 1:3. Для забезпечення достатньо високих швидкостей окиснення кумолу експерименти проводили при підвищеній температурі (110°C) під тиском, для цього використовували автоклавну установку, схема якої представлена в роботі [5]. За кінетикою процесу окиснення спостерігали за накопиченням пероксидних сполук (ПС), які аналізували за методикою [6]. Для порівняння закономірностей окиснення кумолу та антиоксидантної дії речовин у гомогенних і гетерогенних системах розраховували концентрацію ПС на об'єм вуглеводневої фази. Швидкість накопичення ПС ($W_{\text{ПС}}$) визначали за тангенсом кута нахилу дотичних до початкових ділянок від-

повідних кінетичних кривих. Концентрацію антиоксидантів відносили до об'єму емульсії.

Коефіцієнт розподілу фенольних сполук ($P_{\text{o/v}}$) розраховували за формулою:

$$P_{\text{o/v}} = \frac{[\text{PhOH}]_{\text{o}}}{[\text{PhOH}]_{\text{v}}},$$

де $[\text{PhOH}]_{\text{o}}$ і $[\text{PhOH}]_{\text{v}}$ — рівноважні концентрації фенольної сполуки в органічній і водній фазах відповідно [7].

Фенольні сполуки розчиняли в спорідненій фазі (α -нафтол, іонол та його похідні — в кумолі; пірокатехін, гідрокінон, кверцетин, галову, кавову, протокатехову, ферулову, ванілінову і бузкову кислоти — у воді) в концентрації $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Органічну і водну фази змішували в співвідношенні 1:3 і струшували протягом 30 хв до досягнення рівноваги розподілу при температурі $(293 \pm 2)^\circ\text{C}$. Після розшарування фаз в органічній фазі визначали рівноважну концентрацію фенольної сполуки фотометричним методом. За різницею початкової і рівноважної концентрацій фенолу в органічній фазі обчислювали його рівноважну концентрацію у водній фазі. Фотометричне визначення концентрації фенольних сполук було засновано на їх взаємодії зі стабільним радикалом 2,2'-дифенілпікрілгідазилем [8]. Діаметр крапель кумолу в емульсіях визначався на оптичному мікроскопі МБІ-11 з використанням стандартизованого міліметра Ломо з мінімальним діленням 10^{-5} м (ГОСТ 7513-55).

Відомо, що автоокиснення вуглеводнів як в емульсійних, так і в гомогенних системах протікає за радикально-ланцюговим механізмом [5, 9]. Швидкість окиснення кумолу в емульсії була вища, ніж у гомогенній системі (рис. 1), що, імовірно, пов'язано з появою поверхні поділу фаз і більш інтенсивним розпадом ПС на поверхні і, частково, в полярній водній фазі [9]. З підвищенням тиску (P) до 8 ат швидкість окиснення кумолу зростала (рис. 1, 2) і далі істотно не змінювалась, що пов'язано зі збільшенням розчинності кисню у водній фазі з підвищенням P [5, 9]. Тобто при низькому тиску швидкість процесу лімітується розчиненням кисню у водній фазі, звідки він потрапляє до крапель вуглеводню, в яких відбувається окиснення. З підвищенням тиску концентрація розчиненого газу збільшується, при цьому зростає швидкість накопичення ПС. При деякому значенні P відбувається насичення системи киснем і процес окиснення відбувається в кінетично-

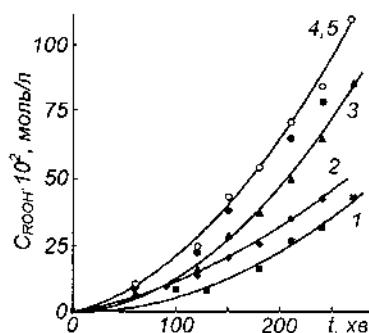


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення пероксидних сполук при окисненні кумолу в гомогенній системі (1) і в емульсії (2–5) в залежності від тиску: 2 — 4 ат, 3 — 6, 4 — 8, 5 — 10 ат ($W_{\text{пар}}=2\%$ мас., $T=383\text{ K}$).

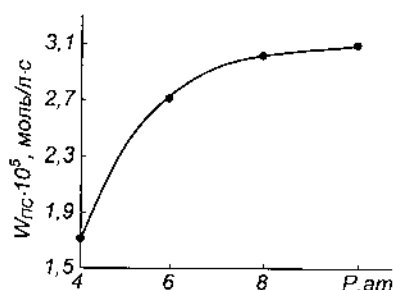


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення кумолу у водній емульсії (1:3) від тиску ($W_{\text{пар}}=2\%$ мас., $T=383\text{ K}$).

му режимі. За таких умов швидкість накопичення ПС не залежить від швидкості подачі кисню до системи (від 0.5 до 2.5 л/год) та від інтенсивності перемішування (з частотою від 30 до 80 хв^{-1}).

Додавання до емульсії ДДС у концентрації до 0.5 % мас. дещо збільшувало швидкість накопичення ПС у порівнянні з нестабілізованою емульсією, що пов'язано з отриманням у присутності емульгатора колоїдно-стабільної системи з більшою дисперсністю. Подальше зростання концентрації поверхнево-активної речовини (ПАР) до 3 % мас. істотно не впливало на швидкість окиснення кумолу в емульсії, а також не змінювало діаметр крапель кумолу, який склав 1–10 мкм. Заміна ДДС на високомолекулярний емульгатор — полівініловий спирт (ПВС), суттєво не впливала на швидкість окиснення кумолу в емульсії (рис. 3, а). Емульсія, яка стабілізована ПВС, мала приблизно такий же розмір крапель, що і в присутності ДДС, але час стабільності емульсії у присутності ПВС був значно менший. Оскільки при достатньо високій температурі проведення експерименту високомолекулярна ПАР була недостатньо

ефективним емульгатором [10], це і обмежило подальші дослідження в присутності ПВС.

Отже, дослідження закономірностей окиснення кумолу в емульсії дозволило визначити умови, за яких процес відбувається з максимальною швидкістю в кінетичному режимі. Далі на прикладі окиснення модельної системи кумол—вода (1:3) при 383 K і 8 ат, стабілізований ДДС (2 % мас.), при швидкості подачі кисню до системи 2 л/год і інтенсивному перемішуванні було вивчено антиоксидантну дію ряду фенольних сполук (таблиця).

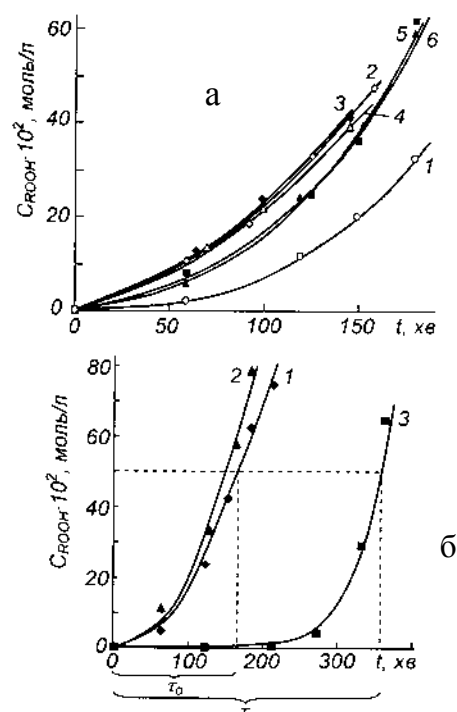


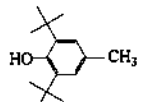
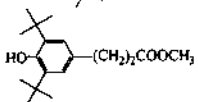
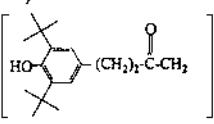
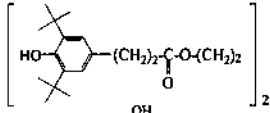
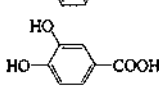
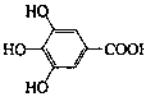
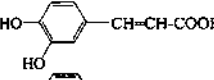
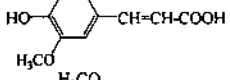
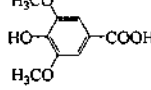
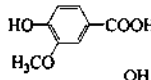
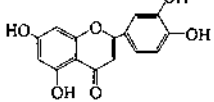
Рис. 3. Кінетичні криві накопичення пероксидних сполук при окисненні кумолу: а — в емульсії (1:3) при $P=8\text{ ат}$ і $T=383\text{ K}$, стабілізованою ДДС при різних його концентраціях, % мас.: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 2.0; 5 — 3.0 і 6 — стабілізованою 2.0 % мас. ПВС; б — в емульсії без (1) і в присутності $1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$ протокатехової кислоти (2) та іонолу (3) ($W_{\text{пар}}=2\%$ мас., $T=383\text{ K}$, $P=8\text{ ат}$).

На рис. 3, б наведено типові кінетичні криві накопичення ПС у присутності антиоксидантів. Видно, що ефективність інгібіторів окиснення в емульсії змінюється в широкому діапазоні: від повного інгібування процесу окиснення протягом декількох годин у випадку іонолу до його прискорення у присутності протокатехової кислоти.

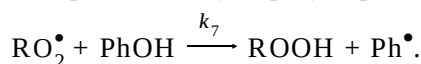
Як параметр, що характеризує антиоксидантну у активність фенолів в емульсії, було обрано від-

ношення часу досягнення концентрації ПС 0.5 моль/л у присутності антиоксиданту (τ) до часу досягнення такого ж вмісту ПС за його відсутності (τ_0) – τ/τ_0 (рис. 3, б).

Параметри антиоксидантної дії фенольних сполук при окисненні кумолу в водній емульсії (1:3) ($C_{AO}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $W_{\text{пар}}=2\%$ мас., $T=383\text{ К}$, $P=8\text{ ат}$)

Антиоксидант	Формула	τ/τ_0	$P_{o/v}$
Іонол		2.40	8.3
Фенозан-1		1.70	5.5
Фенозан-23		1.70	870
Фенозан-28		2.53	200
α -Нафтол		1.07	1.30
Гідрохінон		1.13	0.007
Пірокатехін		0.53	0.014
Протокатехова кислота		0.9	0.036
Галова кислота		1.13	0.006
Кавова кислота		0.93	0.085
Ферулова кислота		0.73	0.180
Бузкова кислота		0.60	0.011
Ванілінова кислота		0.80	0.020
Кверцетин		0.93	0.012

Дані по антиоксидантній активності фенольних сполук в емульсії представлені в таблиці. Гальмуюча дія фенольних антиоксидантів на процес радикально-ланцюгового окиснення органічних речовин пов'язана, перш за все, з їх взаємодією з пероксидним радикалом субстрату за реакцією [11]:



Видно, що найбільш ефективними антиоксидантами в емульсії були ліпофільні фенольні сполуки — іонол і його похідні (таблиця). Що стосується гідрофільних антиоксидантів — діоксисбензоли, фенолкарбонові та оксикоричні кислоти, флавоноїди — вони в більшості випадків були неефективні, не дивлячись на їх високу активність у реакції з пероксидними радикалами в гомогенних системах [12]. В емульсії гідрофільні фенольні сполуки в незначній мірі знижували швидкість накопичення ПС при окисненні кумолу або навіть прискорювали процес (протокатехова, кавова, ферулова кислоти, кверцетин). У даному випадку спостерігається так званий “полярний парадокс” [13], тобто коли в гомогенних системах ефективними є гідрофільні антиоксиданти, а в гетерогенних, у присутності полярної водної фази — ліпофільні. Із збільшенням концентрації ліпофільного іонолу його ефективність зростає. Гідрофільна галова кислота при низьких концентраціях гальмує процес окиснення, але при збільшенні її вмісту в емульсії спостерігається підвищення швидкості накопичення ПС. Залежність ефективності антиоксидантів (для іонолу та галової кислоти) в емульсії від їх концентрації при $W_{\text{пар}}=2\%$ мас., $T=383\text{ К}$, $P=8\text{ ат}$ представлена нижче:

C , моль/л	0	0.50	1.00
Ефективність	1.00	1.04	1.13

Імовірно, однією з основних причин зміни ефективності антиоксидантів при переході від гомогенних систем до гетерогенних є їх різна розчинність у фазах системи. У зв'язку з цим було визначено коефіцієнти розподілу фенольних сполук ($P_{o/v}$) між кумолом та водою (таблиця). Іонол та його похідні внаслідок наявності об'ємних *трет*-бутильних замісників в *о*-положенні до ОН-групи практично нерозчинні у воді та відносно добре розчинні в неполярних органічних розчинниках і мають високі значення коефіцієнтів міжфазного розподілу. Фенольні сполуки, що містять у своєму складі декілька гідрофільних груп (–ОН, –СООН), у водній фазі розчиняються значно краще, ніж в

органічний, отже для таких сполук характерні низькі значення коефіцієнтів розподілу. Видно, що в емульсії більш ефективні антиоксиданти, які локалізовані переважно в органічній фазі. Напевно, в емульсії важливу роль також відіграє і можливість орієнтації фенольної сполуки на поверхні поділу фаз, де в основному і протікає процес окиснення. Так, фенозан-23, не дивлячись на високі значення k_7 у гомогенній системі і $P_{o/w}$ в емульсії, проявив відносно невисоку активність, що може бути пов'язано з неможливістю орієнтації його громіздкої молекули на поверхні поділу фаз.

Проте локалізація гідрофільних антиоксидантів у водній фазі не пояснює появи у ряду фенолів прооксидантних властивостей. Прискорення процесу окиснення кумолу в емульсії у присутності деяких фенольних сполук може бути пов'язано з участю антиоксидантів у реакціях їх непродуктивного витрачання з утворенням радикалів, здатних продовжувати ланцюги окиснення [11].

Таким чином, було визначено оптимальні умови окиснення кумолу в емульсії. Досліджено дію ряду фенольних антиоксидантів на автоокиснення кумолу в гетерогенній системі. Встановлено, що в емульсії більш ефективними є антиоксиданти, які локалізовані переважно в органічній фазі. Імовірно, значний вплив на антиоксидантну активність фенольних сполук в емульсії чинить їх здатність брати участь у побічних реакціях з киснем і ПС, яка сильніше виявляється для гідрофільних антиоксидантів, ніж для ліпофільних. У цілому антиоксидантна дія фенолів в емульсії залежить від їх розподілу між фазами системи, активності в реакції з пероксидними радикалами субстрату, можливістю орієнтації на міжфазній поверхні, здатністю до реакцій непродуктивного витрачання.

РЕЗЮМЕ. С целью получения тестовой модели для оценки антиоксидантного действия фенольных соединений в гетерогенных системах исследованы закономерности окисления кумола в эмульсии. Определены оптимальные условия окисления. Исследовано действие ряда фенольных антиоксидантов на окисление кумола в водно-органической системе. Установлено, что в эмульсии более эффективными являются антиоксиданты, локализованные преимущественно в органической фазе.

В целом антиоксидантное действие фенолов в эмульсии определяется их распределением между фазами системы, активностью в реакции с пероксидными радикалами субстрата, возможностью ориентации на межфазной поверхности, способностью их участия в реакциях непродуктивного расходования.

SUMMARY. With the purpose of receipt of the model system oxidation of cumene in emulsion is investigated. The optimum conditions of test system oxidation are determined. Antioxidant activity of phenolic compounds at the oxidation of cumene in emulsion is studied. It is set that in emulsion phenolic compounds show more low antioxidant activity as compared to the homogeneous systems. The partition coefficients of phenols in the system cumene-water are determined. In emulsion more effective antioxidants which mainly distributed in organic phase. Antioxidant activity of phenols defined by their partition between phases, interaction with peroxy radical, orientation on the interface and ability to unproductive reactions.

1. Евтеева Н.М. // Масложировая промышленность. -2006. -№ 5. -С. 14—17.
2. Григорьева В.Н., Лисицин А.Н., Алымова Т.Б. // Там же. -2003. -№ 4. -С. 26—29.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.Ж., Тунс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Наука, 1984.
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. -Горький: Наука, 1973.
8. Сиггиа С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. -М.: Мир, 1974.
9. Кучер Р.В., Карбан В.И. Химические реакции в эмульсиях. -Киев: Наук. думка, 1973.
10. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.
11. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. -Черноголовка, 1997.
12. Белая Н.И., Овчарова О.Ю., Николаевский А.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 4. -С. 227—232.
13. Frankel E.N., Huang Sh.-W., Kanner J., German J.B. // J. Agric. Food Chem. -1994. -42, № 5. -С. 1054—1059.